Darstellung, Struktur und Eigenschaften von jod(7^+)haltigen Sauerstoff-Perowskiten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolf-Reinhard Cyris

aus
Braunschweig

~~1984~~
1983

LIBRARY
CHICAGO
MEDICAL

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0005

Darstellung, Struktur und Eigenschaften von jod(7^+)haltigen Sauerstoff-Perowskiten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolf-Reinhard Cyris

aus
Braunschweig

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1983

Dekan: Prof.Dr.J.Strähle

1. Berichterstatter: Prof.Dr.S.Kemmler-Sack

2. Berichterstatter: Prof.Dr.J.Strähle

Inhaltsübersicht

CYRIS, WOLF-REINHARD

DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON JOD(7^+)-HALTIGEN SAUERSTOFFPEROWSKITEN

Anhand von röntgenographischen Messungen, Intensitäts- und Kraftkonstantenberechnungen, Schwingungs- und Reflexionsspektren werden Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten mit VII-wertigem Jod als Metall-Kation diskutiert. Kontrollen durch Analysen, Gewichts-, Oxydationsgrad- und Dichtebestimmungen bestätigen die gefundenen Ergebnisse.

Teil A der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung von Perowskiten des Typs $A_3^I\ B^I\ I_2O_9$ mit (A,B) = K, Rb, Cs; Ag; NH_4^+, sowie $A_2^{II}\ B^I\ IO_6$ mit (A) = Ba,Sr,Ca; Cd,Hg; Pb und (B) = Li,Na,K; Ag. Zusätzlich werden Verbindungen mit Fehlstellen im Kationengitter untersucht. Formal lassen sie sich von A_2BIO_6 durch die Substitution $B^I \longleftarrow B^{II}_{1/2} + \square_{1/2}$ ableiten. Systematische Untersuchungen werden für die Ionenkombinationen mit (A,B) = Ba,Sr,Ca bzw. (A) = Ba;Pb und (B) = Cd,Hg;Pb;Ca durchgeführt.

Die Darstellung von $A_3BI_2O_9$-Perowskiten geschieht durch Dehydration nach $H_2I_2O_{10}^{4-} \longrightarrow I_2O_9^{4-} + H_2O$. Die Salze sind hygroskopisch und kristallisieren in einer hexagonalen (6 L)-Schichtenstruktur mit geordneter Kationenverteilung. Hierbei sind I_2O_9-Polyeder (zwei über Flächen verknüpfte Oktaeder) durch BO_6-Oktaeder verbrückt - R.G.:$P6_3/mmc$; Sequenz: $(hcc)_2$ -.

Die Gewinnung von A_2BIO_6- bzw. $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$-Perowskiten erfolgt nach einer neu entwickelten 'Jodatmethode'. Hierzu werden die Edukte in einer HIO_3-Schmelze gelöst, wobei (I^{5+}) durch Disproportionierung nach (I^{7+}) oxydiert wird. Aus der sich zersetzenden Schmelze kristallisieren Perowskite definierter Stöchiometrie aus. Sie lassen sich durch mehrmaliges Lösen und Auskristallisieren (~10 x) homogenisieren. Verbindungen vom Typ A_2BIO_6 bilden kubische, rhombische und monokline Perowskitgitter.

Im System $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ ergeben sich hexagonale Perowskite (24 L), wenn A=B ist. Bei A≠B bilden sich kubische Perowskitphasen, wobei Ba^{2+} nur A-Plätze, Sr^{2+} sowohl A-, wie auch B-Plätze besetzt. Das kleine Ca^{2+} bevorzugt bis zur vollständigen Besetzung den B-Platz. Auch läßt sich bestätigen, daß sich die (B^{II},□) statistisch über B-Positionen verteilen.

Teil B der Arbeit zeigt eine neue Darstellungsmethode, die es ermöglicht $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ mit einer rhomboedrischen(12 L)-Schichtenstruktur zu erfassen - R.G.: $\bar{R}3m$; Sequenz: $(hhcc)_3$ -. Hierbei ist es nötig, ein Entstehen der Verbindungen $BaCeO_3$ und Ba_2WO_5 zu vermeiden.

UNIV. LEIDEN

A b s t r a c t

CYRIS, WOLF-REINHARD

DISENGAGEMENT, STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXYGEN-PEROVSKITES CONTAINING (7+)-VALENT IODINE

Using data obtained by X-Ray diffraction, intensity and force constant calculations, vibrational and electronic spectra, the structure and properties of oxygen - perovskites with VII-valent iodine as metallic cation are discussed. Controls of analysis, weight, degree of oxidation and determination of density confirm the obtained result.

Section A of the present work is concerned with the disengagement and investigation of perovskites of the type $A_{\frac{2}{3}}^{I} B^{I} I_2O_9$ with (A,B) = K, Rb, Cs; Ag; NH_4^+, as well as $A_2^{II} B^{I} IO_6$ with (A) = Ba,Sr,Ca; Cd,Hg; Pb and (B) = Li,Na,K; Ag. In addition, compounds with vacanies in the cationic lattice are analysed. Formally one can derive them from A_2BIO_6 through the substitution $B^{I} \leftarrow B_{1/2}^{II} + \square_{1/2}$. Systematic analysis of the ion combinations with (A,B)=Ba,Sr,Ca or (A)=Ba;Pb and (B)=Cd,Hg;Pb;Ca are carried out.

The disengagement of $A_3BI_2O_9$-perovskites takes place through dehydration after $H_2I_2O_{10}^{4-} \longrightarrow I_2O_9^{4-} + H_2O$. The salts are hygroscopic and crystallize in a hexagonal (6 L) stacking polytype with orderly cation distribution, whereby I_2O_9 - polyhedra (two face-sharing octahedra) are linked by BO_6 - octahedra - space group: $P6_3/mmc$; sequence: $(hcc)_2$ -.

The recovery of A_2BIO_6- or $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$-perovskites is facilitated by a newly evolved " iodate method ". For this purpose the starting materials are dissolved in a HIO_3 melt, whereby (I^{5+}) is oxidized to (I^{7+}) by disproportionation. Perovskites of a definite stoichiometry crystallize out of the disintegrating melt. These can be homogenized by repeated dissolving and crystalliziation (~10 x). Compounds of the type A_2BIO_6 form cubic, rhombic and monoclinic perovskites.

In the system $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, hexagonal perovskites result, if A = B. If A ≠ B, cubic perovskites are formed, whereby Ba^{2+} only occupies A sites; Sr^{2+} occupies both A as well as B sites. The small Ca^{2+} prefers B sites up to the point of complete occupancy. It can also be confirmed that the (B^{II}, $\square$) spreads itself statistically over the B positions.

Section B of this paper presents a new method of disengagement which permits the catching hold of $Ba_2CeW_2\square O_{12}$ with a rhombohedral 12 L stacking polytype - space group: R3m; sequence: $(hhcc)_3$ -; however, it is necessary to prevent the formations of the compounds $BaCeO_3$ and Ba_2WO_5.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack im Institut für anorganische Chemie der Eberhard-Karls - Universität Tübingen angefertigt.

Frau Prof. Dr. Sibylle Kemmler-Sack
danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, sowie für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A B S T R A C T -

1 Einleitung 1

T E I L A

2 Statik des Kristallgitters 6

2.1 Darstellungsmethoden 6

2.1.1 Trockenmethoden (TC, TN) 6
2.1.2 Naßmethode 6
2.1.3 Allgemeine Betrachtungen der Jodatmethode 7
2.1.4 Redoxverhalten einer HIO_3-Schmelze 7
2.1.5 Physikalische Gesetze in der HIO_3-Schmelze 11
2.1.6 Experimentelle Untersuchungen 12
2.1.7 Darstellung nach der Jodatmethode 20

2.2 Röntgenographische Untersuchungen 21
2.3 Intensitätsberechungen 21
2.4 Analysen zur Ermittlung exakter Stöchiometrien 25

3 Dynamik eines Kristallgitters 27

3.1 Schwingungsspektroskopie 27

3.1.1 Innere Schwingungen eines MO_6-Oktaeders 28
3.1.2 Gitterschwingungen 30
3.1.3 Schwingungen in $A_3BI_2O_9$-Perowskiten 30

3.2 Bestimmung physikalischer Daten 33

3.2.1 Kraftkonstanten 33
3.2.2 MO-Abstände und Bindungsgrad 34
3.2.3 Schwingungsamplituden 35

3.3 Diffuse Reflexionsspektren 37

3.3.1 Charge-Tranfer - Übergänge 37
3.3.2 (4f→4f) - Übergänge 40

Seite

4 Untersuchungsergebnisse an (I^{7+})-haltigen Perowskiten 42

4.1 Verbindungen des Typs A_2BIO_6 42

4.1.1 Darstellung 42
4.1.2 Analysen, Oxydationsgrad, Dichte 50
4.1.3 Röntgenographische Daten 52
4.1.4 Intensitätsberechnungen 57
4.1.5 Schwingungspektroskospie 67
4.1.6 Physikalische Daten 74

4.1.6.1 Kraftkonstanten 74
4.1.6.2 MO-Abstände, Bindungsgrad 78
4.1.6.3 f_{AO}-, f_{BO}-Kraftkonstanten 79
4.1.6.4 Schwingungsamplituden 80

4.1.7 Elektronenspektroskopische Untersuchungen 83
4.1.8 Dielektrische Messungen 86

4.1.8.1 Problemstellung 86
4.1.8.2 Meßmethode 87
4.1.8.3 Meßapparatur 87
4.1.8.4 Vorversuche an Ba_2MgTeO_6 88
4.1.8.5 Meßergebnisse an Pulvern 88

4.2 Verbindungen des Typs $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ 94

4.2.1 Darstellung, Analysen 94
4.2.2 Röntgenographische Daten 99
4.2.3 Intensitätsberechnungen 102

4.2.3.1 kubische Verbindungen 102
4.2.3.2 hexagonale Verbindungen 107

4.2.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen 114

4.2.4.1 kubische Verbindungen 114
4.2.4.2 hexagonale Verbindungen 121

4.2.5 Physikalische Daten 124
4.2.6 Diffuse Reflexionsspektren 128
4.2.7 Perowskite mit Kationenfehlstellen 130

4.2.7.1 $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, mit ($A \neq B$). 130
4.2.7.2 Verbindungen des Typs $A_5(IO_6)_2$ 137
4.2.7.3 Mischkristalle 139

Seite

4.3 Verbindungen des Typs $A^{I}_{3}\,B^{I}\,I_2\,O_9$ 145

4.3.1 Darstellung, Analysen 145
4.3.2 Röntgenographische Untersuchungen 150
4.3.3 Intensitätsberechnungen 154
4.3.4 Schwingungsspektroskopsiche Untersuchungen 160
4.3.5 Physikalische Daten 167

T E I L B

5 Strukturen mit einer hexagonalen (12 L)-Struktur 170

5.1 Möglichkeiten der Stöchiometrie 170
5.2 (12L)-Strukturen mit Re(VII) 171
5.3 (12L)-Strukturen mit vierwertigen Ionen 172
5.4 Stöchiometrie $Ba_4(\,4\,6\,6\,)\square\,O_{12}$ 173
5.5 $Ba_4CeW_2\square\,O_{12}$ - Verbindung 174

5.5.1 Darstellung . . . . .
5.5.2 Diffusionsmethode 178
5.5.3 Darstellung durch "Impfung" 179
5.5.4 Analysen, Gitterkonstanten 180
5.5.5 Intensitätsberechnungen 182
5.5.6 Schwingungsspektroskopie 184

T E I L C

6 Experimenteller Teil 188

6.1 Ausgangsverbindungen 188

6.1.1 Verfügbare Edukte 188
6.1.2 Darstellung von Verbindungen 189
6.1.3 Einkristalle 193

6.2 Röntgenographische Messungen 194
6.3 Intensitätsberechnungen 194

Seite

6.4 Analysen 195

6.4.1 Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) 195
6.4.2 Gravimetrische Analysen (Ba, Pb, Ag, Cd, SE, Re) . . 197
6.4.3 Bestimmung des Reaktionsausmaßes 200
6.4.4 Potentiometrische Jodbestimmung 202
6.4.5 Oxydationsgradbestimmung 202
6.4.6 Dichtebestimmung 204

6.5 IR- und FIR-Spektroskopische Messungen 205
6.6 Ramanspektrsokopische Messungen 205
6.7 Reflexionsspektroskopische Messungen 205

7 Anhang mit Rechenprogrammen 206

7.1 Berechnung des R'-Wertes 206
7.2 Berechnung der Kraftkonstanten 210
7.3 Literaturverzeichnis 214

1 Einleitung

Sauerstoffperowskite besitzen die allgemeine Zusammensetzung ABO_3. Sie tragen ihren Namen zu Ehren des russischen Mineralogen L.A. Perowski.
Ihre Struktur kann als dreidimensionales Gerüst von eckenverknüpften BO_6-Oktaedern aufgefaßt werden. In dem von den BO_6-Oktaedern gebildeten Zwischenraum befinden sich die großen A-Kationen, von denen jedes durch zwölf Sauerstoffionen kuboktaedrisch umgeben ist. Hierdurch bildet das Gitter eine kubisch dichteste Kugelpackung der AO_3-Schichten, wobei sich die B-Ionen in den ausschließlich von Sauerstoff gebildeten Oktaederlücken befinden.
Von dieser einfachen Perowskitstruktur leitet sich z.B. die Verbindungsklasse der geordneten A_2BMO_6 (oder auch $A_3BM_2O_9$) ab. Hierbei bauen die BO_6- und die MO_6-Oktaeder streng alternativ das Gitter auf, d.h. es bildet sich eine (1:1)-Ordnung.
Es bietet sich daher in diesem Strukturtyp eine große Flexibilität und ermöglicht die gezielte Einführung von Elementen in bestimmte Gitterpositionen. Kombinatorische Methoden <78> erlauben die Berechnung der Anzahl der theoretisch möglichen Verteilung der Gesamtladung eines gegebenen Anionengerüstes auf die Kationenplätze eines Gitters.
Für den Fall der geordneten, vollständig besetzten Sauerstoffperowskite $(AA')(BM)O_6$ sind in untenstehender Tabelle die mögliche Anzahl, sowie einige Beispiele dieser Ladungsverteilungen angegeben.

Diese Kombinatorik läßt sich durch die Einführung von Substitutionen bzw. und/oder von Kationenfehlstellen stark erweitern. So kann z.B. in $Ba_2B^{II}WO_6$ das B^{II} durch $(1/2\ B^{III} + 1/2\ B^{I})$ <101>, und noch das $1/2\ B^{I}$ durch $(1/4\ B^{II} + 1/4\ \square)$ <129> ersetzt werden.

Tabelle der möglichen Ladungsverteilung

an (AA')(BM) O_6	Beispiele (SE^{3+} = Selten Erden)
(1 1 3 7) O_6	"Cs_2ScIO_6" (Kapitel 4.1.1)
(1 1 4 6) O_6	-
(1 1 5 5) O_6	$KTaO_3$ <loc.cit.100>; etc.
(1 2 2 7) O_6	Ba_2LiIO_6 (Kapitel 4.1); <9>
(1 2 3 6) O_6	(BaLa)$LiWO_6$ <139>; etc.
(1 2 4 5) O_6	-
(1 3 3 5) O_6	SE_2LiSbO_6 (Kapitel 6.1.2)
(1 3 4 4) O_6	(SENa)Ti_2O_6 <130>
(2 2 2 6) O_6	Ba_2MgTeO_6 <108>; etc.
(2 2 3 5) O_6	Ba_2SESbO_6 <103>; <11>
(2 2 4 4) O_6	$BaPbO_3$ <loc.cit.100>
(2 3 3 4) O_6	SE_2MgTiO_6; (LaCa)$ScTiO_6$ (Kap.6.1.2)
(3 3 3 3) O_6	$LaAlO_3$ <loc.cit.100>; etc.

1. 1 Jod-haltige Perowskite

Geordnete Sauerstoffperowskite, die ein siebenwertiges oktaedrisch koordiniertes Metall-Ion (Re^{7+}; Os^{7+}) enthalten, sind für die Stöchiometrie I) schon länger bekannt <8><9><78><91>. Für die Stöchiometrien II) und III) gibt es hierfür jedoch keine bekannten Beispiele.

I) $A_2^{II}\ B^{I}\ M^{VII}O_6$

II) $A_2^{I}\ B^{III}\ M^{VII}O_6$

III) $A_3^{I}\ B^{I}\ M_2^{VII}O_9$

Ebenso sind Verbindungen mit Fehlstellen im Kationengitter denkbar, wobei die Erhöhung der B-Ionenladung durch entsprechende Lücken im Gitter ausgeglichen wird. Ihre Zusammensetzung ist dann z.B.:

IV) a) $A_2^{II}\ (\ B_{1/2}^{II}\ \square_{1/2}\ )\ M^{VII}O_6$

b) $A_2^{II}\ (\ B_{1/3}^{III}\ \square_{2/3}\ )\ M^{VII}O_6$

Aus diesen beiden Verbindungensklassen konnten sowohl für a) <3> <7>, wie auch für b) <4> mit siebenwertigem Rhenium (Re^{7+}) Perowskitphasen hergestellt werden.
Weitere Perowskit-Phasen <2> <5> <6> mit Fehlstellen und siebenwertigem Rhenium sind für die Stöchiometrien $Ba_8Re_2W_3\square_3O_{24}$, $Ba_4B^{III}ReW\square O_{12}$, $Ba_3LaB^{II}ReW\square O_{12}$ und $Ba_3ReSb\square O_9$ gefunden worden.

Dagegen wurden bisher nur wenige Perowskite beschrieben, die siebenwertiges Jod (I^{7+}) auf den M-Positionen enthalten. Es sind dies Ba_2NaIO_6 <90> <91> für die Stöchiometrie I) bzw. $Ba_5(IO_6)_2$ <35> für IV.a). Auch ein $K_4I_2O_9$ <16> ließ sich als Vertreter für die Verbindungsklasse III) finden.

Teil A der vorliegenden Arbeit hat die Darstellung und systematische Untersuchung von Sauerstoffperowskiten mit I^{7+} ($4d^{10}$)-Ionen zum Ziel.
Hierbei sollte, neben den bekannten Darstellungsmethoden, wie die Festkörperreaktionen oder das Erfassen von Niederschlägen aus wässrigen Lösungen, eine neue nach einer "Jodatmethode" ausführlich untersucht werden. Sie befaßt sich mit der Gewinnung von Perowskiten aus einer HIO_3-Schmelze.

Analysen, Dichtebestimmungen, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen mußten dann die gefundenen Ergebnisse bestätigen.

Systematische Untersuchungen fanden für folgende Ionen-Kombinationen statt:

1.) $A_2^{II}\ B^{I}\ IO_6$: mit A^{II} = Ba, Sr, Ca sowie Cd und Pb
(ferner: Hg, Zn, Cu, Mg, Ni, Co)
und B^{I} = Li, Na, K sowie Ag

2.) $A_2^{I}\ B^{III}\ IO_6$: mit A^{I} = (Li,K), Na, Cs
und B^{III} = Fe, Sc, Lu, Tm, Y, Gd, Eu

3.) $A_3^{I}\ B^{I}\ I_2O_9$: mit (A^{I}, B^{I}) = Na, K, Rb, Cs; Ag, NH_4^+

4.) $A_2^{II}\ B_{1/2}^{II}\ \square_{1/2}\ IO_6$: mit ($A^{II}$, B^{II}) = Ba, Sr, Ca
oder $A^{II} = B^{II}$ = Ba, Sr, Ca $\triangleq A_5(IO_6)_2$
(ferner: Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Fe)

bzw. mit
A^{II} = Ba (oder Pb)
und B^{II} = Co, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb
(oder : Ca, Cd)

Ferner wurde versucht höherwertige Ionen, wie z.B. B^{III} oder auch B^{IV}, in jodhaltige Sauerstoff-Perowskite einzubauen (vgl. IV b)). Ebenso interessierte die Fähigkeit der einzelnen Verbindungsklassen zur Mischkristallbildung untereinander und mit der Verbindungsklasse ABO_3.
Hierbei wird für das Element Jod das Symbol "I" verwendet, ebenso werden die Gitterkonstanten kubischer Verbindungen mit c, statt a angegeben.

1. 2 (12 L)-Strukturen

In Teil **B** wird eine neue Darstellungsmethode aufgeführt, die es ermöglichte die Verbindung $Ba_4Ce^{IV}W_2\square O_{12}$ experimentell zu erfassen. Hierbei war es nötig, die Stabilität der Verbindungen $BaCeO_3$ und Ba_2WO_5 zu umgehen, da bei allen bisher bekannten Darstellungsmethoden nur die oben erwähnten Verbindungen und nicht $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ entstanden.
Es werden sowohl die röntgenographischen, wie auch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungsergebnisse mitgeteilt.

1. 3 Experimentelles

In Teil **C** werden sämtliche physikalischen und chemischen Methoden der Strukturermittlung zusammengefaßt. Ebenso enthält dieses Kapitel eine Liste sämtlicher in der vorliegenden Arbeit benötigten Rechenprogramme.
Zusätzlich wird für die zu Vergleichszwecken benutzten Verbindungen, deren Darstellung, wie auch die gefundenen Untersuchungsergebnisse mitgeteilt.

Teil A

Untersuchungen an jod(7+)haltigen Verbindungen

2 Statik des Kristallgitters

Bringt man stöchiometrisch exakte Mengen von Atomen bzw. Ionenverbindungen zur Reaktion, so wird durch den Übergang dieser Bausteine in eine Kristallphase eine Stoffumwandlung im physikalisch - chemischen Sinne stattfinden. Atome und Ionen nehmen dann im Kristallverband nur ganz bestimmte Plätze ein. Diese sind durch eine der 230 Raumgruppen zugelassen <10>.
Der innere Aufbau eines solchen Kristallverbandes wird durch alle seine Symmetrieelemente bestimmt. Sie verknüpfen die Lagen der Strukturelemente miteinander und bilden Netzebenen, deren Abstände sich röntgenographisch bestimmen lassen. Über R'-Wert - Berechnungen, Elementar- und Dichteanalysen, wie auch durch Oxydationsgradbestimmungen lassen sich somit Informationen über Aufbau und Eigenschaften eines Ionenverbandes erhalten.

2. 1 Darstellungsmethoden

Die Präparation der zu untersuchenden Verbindungen geschah nach den hier aufgeführten drei Methoden:

. . nach der Trockenmethode (TM)
. . nach der Naßmethode (NM)
. . nach der Jodatmethode (JM)

Im folgenden wird auf jede der Darstellungsmethoden, insbesondere auf die Jodatmethode, eingegangen.

2. 1. 1 Die Trockenmethode

Sie ist eine Festkörperreaktion, bei der Carbonate, Nitrate <11>, Oxide und Hydroxide als Edukte eingesetzt wurden. In einzelnen Fällen fanden auch Perjodate und Cyanide Verwendung.
Die stöchiometrisch eingewogenen Ausgangsmaterialien wurden innig vermischt und in Korundgefäßen direkt auf die für die Reaktion benötigte Temperatur gebracht. Beim Entstehen von aggressiven bzw. giftigen Gasen wie Jod und Dicyan fand die Reaktion zunächst bei tieferen Temperaturen unter einem Abzug statt.
Die Umsetzungen wurden mehrmals unterbrochen, um die Produkte erneut durch intensives Reiben miteinander zu vermischen. Dabei sollte das Fortschreiten der Reaktion röntgenographisch verfolgt werden, damit sich der Reaktionsverlauf eventuell durch geänderte Bedingungen steuern ließe.

2. 1. 2 Die Naßmethode

Bei dieser Methode geschah die Präparation mit Hilfe von wässrigen Lösungen. Hierzu wurden die stöchiometrisch eingewogenen Mengen an Nitraten bzw. Hydroxiden in H_2O gelöst. Nach Zugabe entsprechender Lösungen von Perjodaten (z.B. $NaIO_4$) oder auch von H_5IO_6 konnte das mögliche Ausfallen von Niederschlägen (wie z.B. Ba_2NaIO_6) beobachtet werden. Andererseits ent-

standen auch Lösungen, die keinerlei erkennbare Reaktion zeigten.
Hierbei ist zu beachten, daß sich die Präparation in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von Konzentrations- und p_H-Werten recht schwierig gestaltete, da mehrere Dissoziationsgleichgewichte ablaufen können.
So geht die Dissoziation von H_5IO_6 nach SIEBERT <12> in erster Stufe zu $H_4IO_6^-$, begleitet von einer Dehydration:

$$H_5IO_6 \longrightarrow H^+ + H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2\,H_2O$$

Die Dissoziation von IO_4^--Ionen wiederum verläuft nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse unter Bildung eines zweikernigen Anions <13><14> <15>, welches sich dann folgendermaßen bildet:

$$2\,IO_4^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + H_2I_2O_{10}^{4-}$$

Daneben gibt es noch Anhaltspunkte für eine mögliche Dehydration gemäß:

$$H_2I_2O_{10}^{4-} \longrightarrow I_2O_9^{4-} + H_2O\uparrow$$

Das entsprechende Kaliumsalz $K_4I_2O_9$ besitzt eine hexagonale 6L-Perowskitstruktur mit der Raumgruppe P_6/mmc <16>. Das analoge $Ag_4I_2O_9$ <17><18><19> wurde bisher noch nicht strukturell untersucht. Die entsprechenden Verbindungen der Alkali-Metalle werden unter Kapitel 4.3 besprochen.

Welche Ionen bei einer Dissoziation von H_5IO_6 in zweiter und dritter Stufe in wässigen Lösungen auftreten, ist bisher noch nicht exakt geklärt bzw. noch unbekannt.
Möglich sind unter anderem $H_3IO_6^{2-}$ und $H_2I_2O_{10}^{4-}$ für eine Dissoziation der 2.-ten Stufe.
Die schon länger bekannten Salze, wie $Na_2H_3IO_6$ <20><21> und auch $(NH_4)_2H_3IO_6$ <22><23>, sowie $Ag_2H_3IO_6$ <24><25> sind Abkömmlinge der H_5IO_6. Sie zeigten bei Kristallstrukturanalysen das Vorliegen von IO_6-Gruppen an. Offenbar aber existiert das Ion $H_3IO_6^{2-}$ nur im kristallinen Zustand, da hier die kurzen Wasserstoffbrücken (O - H $\cdots$ O) von 2,6 Å <22> ausgebildet werden können. In wässigen Lösungen wird dagegen meist das $H_2I_2O_{10}^{4-}$ bevorzugt <26>.
Von den dieses Ion enthaltenden Salzen ist das "$K_2HIO_5 \cdot 4\,H_2O$" oder besser nach FERRARI <14> <15> das $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8\,H_2O$ das am längsten bekannte und stabilste. Werden statt Kalium kleinere Kationen verwendet, so sind diese Salze nur bei niedrigeren Temperaturen haltbar <26>.
Auch für die Dissoziation der 3.-ten Stufe seien hier einige Beispiele aufgeführt. So gibt es das Ion $H_2IO_6^{3-}$ nachweislich nur in kristallinen Salzen. Hierzu gehören $Li_3H_2IO_6$ <27>, die Verbindung $Na_3H_2IO_6$ <20><21>, das $Ba_3(H_2IO_6)_2$ <28>, wie auch ein $Pb_3(H_2IO_6)_2$ <29><30><31>.

Ferner existieren noch eine Reihe von wasserfreien Salzen, die sich durch

eine Dehydration von $H_2IO_6^{3-}$ ableiten lassen. Diese könnten das Ion IO_5^{3-} mit fünffach koordiniertem Jod oder besser das zweikernige Ion $I_2O_{10}^{6-}$ enthalten. Ein Vertreter hiervon ist das von SCHOLDER <32> hergestellte K_3IO_5, das von GRIFFITH <33> schwingungsspektroskopisch untersucht wurde. Ein weiterer Vertreter ist das Ag_3IO_5 <34>. Auch hier liegt nur eine IR-spektroskopische Untersuchung vor <21> und keine Kristallstrukturanalyse. Anscheinend kann die H_5IO_6 in wässigen Lösungen nur bis zu dreibasisch sein <27>, wobei jedoch auch fünfbasische Salze existent sind. Dies sind unter anderen z.B. $Ba_5(IO_6)_2$ <35><36>, $Cd_5(IO_6)_2$ <37><38>, Na_5IO_6 <39><40>, und auch Ag_5IO_6 <34>.

Salze, die also aus wässrigen Lösungen gewonnen werden, enthalten somit häufig keine isolierten (IO_6^{5-})-Ionen, sondern polymere Komplexe, die auch noch wasserhaltig sein können.
So konnten für Me = Übergangsmetall (unbesetzte **d**-Orbitale) viele Beispiele in der Literatur gefunden werden. Einige davon seien hier aufgeführt, um ihre Vielfalt und Kompliziertheit darzustellen:

$[Me(IO_6)_2]^{x-}$: $Na_5H_2\ [Fe(IO_6)_2] \cdot 2\ H_2O$ <41>
$Na_3KH_3\ [Cu^{III}(IO_6)_2] \cdot 14\ H_2O$ <42><43>

$[Me(IO_6)_3]^{x-}$: $Ba_5H\ [Mn^{IV}(IO_6)_3] \cdot 10\ H_2O$ <44><45>
$Na_7H_4\ [Mn(IO_6)_3]$ <44><46>
Nur Mangan - Verbindungen bekannt!

$[Me_4(IO_6)_3]^{3-}$: $Na_3\ [Co_4^{II}(IO_6)_3] \cdot 11\ H_2O$ <47><48><49>
$H_3\ [Fe_4\ (IO_6)_3] \cdot 6\ H_2O$ <41>

Für die Salze der Orthoperjodsäure H_5IO_6 kommen folgende Kationenkombinationen in Betracht:

Verbindung	Beispiele
(1 1 1 1 1) IO_6	$Li_5IO_6 = Li(Li_{2/3}I_{1/3})O_2$ <32><50> hexagonale $NaFeO_2$-Struktur
(2 1 1 1) IO_6	---
(2 2 1) IO_6	Ba_2NaIO_6; **Perowskitstruktur** oder: $\underset{Ba_2}{(\ 2\ 2\ )}\ \underset{Ba}{(\ 2\ )_{1/2}}(\square)_{1/2}\ IO_6$ $\square_{1/2}\ IO_6$
(1 1 3) IO_6	$LiKFeIO_6$ <36><51>
(2 3) IO_6	---
(1 4) IO_6	$KNi^{IV}IO_6$ <52><53><54>; $(Alk)Mn^{IV}IO_6$ <55>; $(Alk)Pb^{IV}IO_6$ <56>; Trirutil-Struktur ($PbSb_2O_6$)

2. 1. 3 Allgemeine Betrachtungen der Jodatmethode

Ausgangsmatierialien waren Hydroxide und Nitrate, in einzelnen Fällen auch Jodate und Carbonate. Die einzelnen Edukte wurden innig vermischt und dann in einer oxidischen Schmelze zur Reaktion gebracht.
An die Schmelze wurden folgende Anforderungen gestellt:
Sie soll . .

. . in größeren Mengen mit hoher Reinheit verfügbar sein.

. . eine niedrige Viskosität besitzen, um entstehende Gase leicht nach außen hin abführen zu können, wobei ihre thermische Stabilität erhalten bleibt.

. . für die zu lösende Substanz eine große Löslichkeit besitzen, (was im Falle von HIO_3 bezüglich Carbonaten nur beschränkt gilt).

. . das Tiegelmaterial nicht angreifen.

. . keine ungewollten chemischen Reaktionen innerhalb des Systemes verursachen.

. . oxydativ so stark sein, um Jod in einer siebenwertigen Stufe zu erhalten.

Als Ausgangsprodukte für die Schmelze boten sich zunächst I_2O_5 und HIO_3 an. Wobei reines I_2O_5 auszuscheiden war, da es thermisch instabil ist, und sich ohne zu schmelzen zersetzt.
Die H_5IO_6 kommt hier als Schmelzmittel (S.P.: 129°C <57>) ebenfalls nicht in Frage, da sie sich unter H_2O-Abgabe zu HIO_4 umsetzt <58>, die bereits oberhalb von 140 °C absublimiert. Außerdem wird berichtet, daß sich Orthoperjodsäure bei höheren Temeraturen explosionsartig zersetzt, ohne vorher zu schmelzen <17>. Es wurde somit in allen Versuchen die HIO_3 als Lösungsmittel benutzt.

2. 1. 4 Redoxverhalten von HIO_3-Schmelzen

In HIO_3-Schmelzen werden im allgemeinen O^{2-}-Ionen erzeugt und verbraucht (siehe Gleichungssysteme 1) bis 4)). Es läßt sich somit eine Umsetzung in einer Schmelze im wesentlichen auf eine Übertragung von Sauerstoffionen zurückführen <59>. Dies soll im folgenden Reaktionsschema grob dargestellt werden, wobei M ein beliebiges Element oder Ion darstellt:

$$MO + 2\,e^- \rightleftharpoons O^{2-} + M$$
$$M + O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons O^{2-} + MO$$
$$\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad}$$
$$O_2 + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,O^{2-}$$

Auch lassen sich in Schmelzen stärkere Basen von schwächeren Basen und dementsprechend auch starke Antibasen von schwächeren Antibasen unterscheiden. Starke Basen (Antibasen) reagieren mit Antibasen (Basen) und setzen dabei schwächere Basen (Antibasen) in Freiheit. So sind CO_3^{2-}, NO_2^- und NO_3^- in Schmelzen außerordentlich starke Basen, weil CO_2 und auch entsprechende Stickoxide als Antibasen Gase sind, die in HIO_3-Schmelzen praktisch unlöslich sind.
Durch den Verlust von leichtflüchtigen Gasen wird sich das thermische Gleichgewicht nach rechts verschieben, welches durch Temperaturerhöhung noch verstärkt wird. Damit können in Schmelzflüssen Redoxvorgänge ablaufen, die bei tieferen Temperaturen noch gehemmt sind.

So finden in einer Jodatschmelze nun folgende Reaktionen statt, wobei ein intermediär entstehendes IO_2^+ <60> als Oxydationsmittel wirkt.

1) $2\ IO_3^- \rightleftharpoons O^{2-} + IO_2^+ + IO_3^-$

$I_2O_5 \longrightarrow I_2\uparrow + 5\ O\uparrow$

Ebenso zeigt sich, daß das im Lösungsmittel entstehende Ion IO_3^- selbst eine starke Base ist. Die dabei entstehende Antibase I_2O_5 ist oberhalb von 400 °C instabil. Sie zerfällt in O_2 und I_2, welches thermisch ausgetrieben wird.

2)
$$\begin{array}{lll}
4\ IO_3^- \rightleftharpoons 2\ IO_2^+ & + 2\ IO_2^+ + 4\ O^{2-} \\
2\ IO_3^- + 2\ IO_2^+ \rightleftharpoons & 2\ IO^+ + 2\ IO_4^- \\
2\ IO_3^- + 2\ IO_2^+ \rightleftharpoons 2\ I_2O_5 & \longrightarrow 2\ I_2\uparrow + 5\ O_2\uparrow \\
2\ IO_3^- + 2\ IO^+ & \longrightarrow 2\ I_2\uparrow + 4\ O_2\uparrow \\
\hline
10\ IO_3^- \longrightarrow 2\ IO_4^- + 4\ O^{2-} & + 4\ I_2\uparrow + 9\ O_2\uparrow
\end{array}$$

Somit sind Jodate in einer HIO_3-Schmelze nicht stabil. Da bei Halogenen der Oxo-Komplex am beständigsten ist, der die höhere Koordinationszahl besitzt, gilt speziell für Jod, daß der IO_6^{5-}(sp^3d^2/O_h)-Komplex stabiler ist als der IO_4^- (sp^3/T_d)-Komplex. Er entsteht nach folgender Reaktion:

3) $2\ IO_4^- + 4\ O^{2-} \rightleftharpoons 2\ IO_6^{5-}$

Deshalb tritt beim Auflösen von Jodaten in einer HIO_3-Schmelze eine Disproportionierung in Jod und Perjodat-Ionen ein. Dieser Vorgang kann auch durch Zugabe von NO_3^--Ionen initiiert werden. Hierbei wirkt das Nitrat-Ion nach folgenden Reaktionen als O^{2-}-Lieferant:

4a) $2\ NO_3^- \rightleftharpoons O^{2-} + NO_2^+ + NO_3^-$ <61>

$N_2O_5 \longrightarrow (2\ NO_2 + O)\uparrow$

4b) $2\ NO_3^- \rightleftharpoons O_2\uparrow + 2\ NO_2^-$

$2\ NO_2^- \rightleftharpoons O^{2-} + NO^+ + NO_2^-$

$N_2O_3 \longrightarrow (NO + NO_2)\uparrow$

$2\ NO_3^- \rightleftharpoons O^{2-} + (2\ NO_2 + O)\uparrow$ oder $(NO_2 + NO + O_2)\uparrow$

Bei Temperaturen über 600 °C zeigte sich, daß das Lösungsmittel HIO_3 instabil wird. Es zersetzte sich unter H_2O Abgabe zu Jod und Sauerstoff, wobei dann die nach Gleichung 2) bzw. 3) gebildeten Perjodate auskristallisieren.
Diese Perjodate selbst zerfallen bei Temperaturen über 1000 °C. Es empfahl sich also, nach der Zersetzung der HIO_3, nicht mehr zu lange bei höheren Temperaturen zu verbleiben.

2. 1. 5 Physikalische Gesetze in einer HIO_3-Schmelze

Der Vorgang des Auskristallisierens von Perjodaten aus sich zersetzender HIO_3 stellt einen Übergang zwischen verschiedenen Zuständen dar. Solche Vorgänge können dabei so verlaufen, daß unter Umständen gesuchte Zustände längere Zeit (bis zu mehreren Minuten) existieren.
Hinsichtlich bestimmter Größen, wie z.B. Temperatur, Art des Produktes oder auch die Konzentration der Komponenten von Edukten, wird sich hier zeitweise ein Gleichgewicht einstellen.
Diese Zustände sind zwar sehr kurzlebig, aber gegebenenfalls auch präparativ zugänglich, wie später unter Kapitel 2.1.6 gezeigt wird.

Eine wichtige Kenngröße bei der "Kristallisation" von Perjodaten aus der HIO_3-Schmelze ist die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten wachstumsfähigen Kristallite mit der gewünschten Perowskitstruktur.
Hierbei müssen aber folgende Vereinfachungen angenommen werden. Es sollte eine konstante Temperatur herrschen, ein gleichmäßiges Wachstum der Kristallite, keinerlei Keimüberlappung zur Zwillingsbildung, sowie keine Ausbildung von sphärischen Keimen vorhanden sein. Ebenso muß die Konzentration aller Komponenten des Reaktionsgemisches als konstant angesehen werden.
Im Zeitintervall $0 < \tau < t$ mögen sich dann bei konstanter Temperatur T in der Zeit von τ bis $(\tau + \Delta\tau)$ ΔN wachstumsfähige Keime des festen Reaktionsproduktes gebildet haben, wobei $(dN/d\tau)$ eine Keimbildungsgeschwindigkeit darstellt.
In diesem einfachen Falle gilt dann: $\Delta N = (dN/d\tau)\cdot\Delta\tau$

Die Untersuchung mannigfaltigen experimentellen Materiales zeigte, daß die Zeitabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit ($dN/d\tau$) allgemein eine Experimentalfunktion darstellt <62>, wobei m noch eine systemabhängige Konstante ist:

$$dN/d\tau = N_0 \cdot m \cdot e^{-m\tau} \Big|_0^t \quad \Longrightarrow \quad N(t) = N_0 \cdot e^{-mt}$$

Betrachtet wird nun die Anzahl der gebildeten Keime N(T) in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanten Reaktionszeiten.
In einem dynamischen Gleichgewicht folgt dann die Anzahl N(T) einer Boltzmann-Statistik, wobei ΔG die Gitterenergie eines Keimes darstellt.

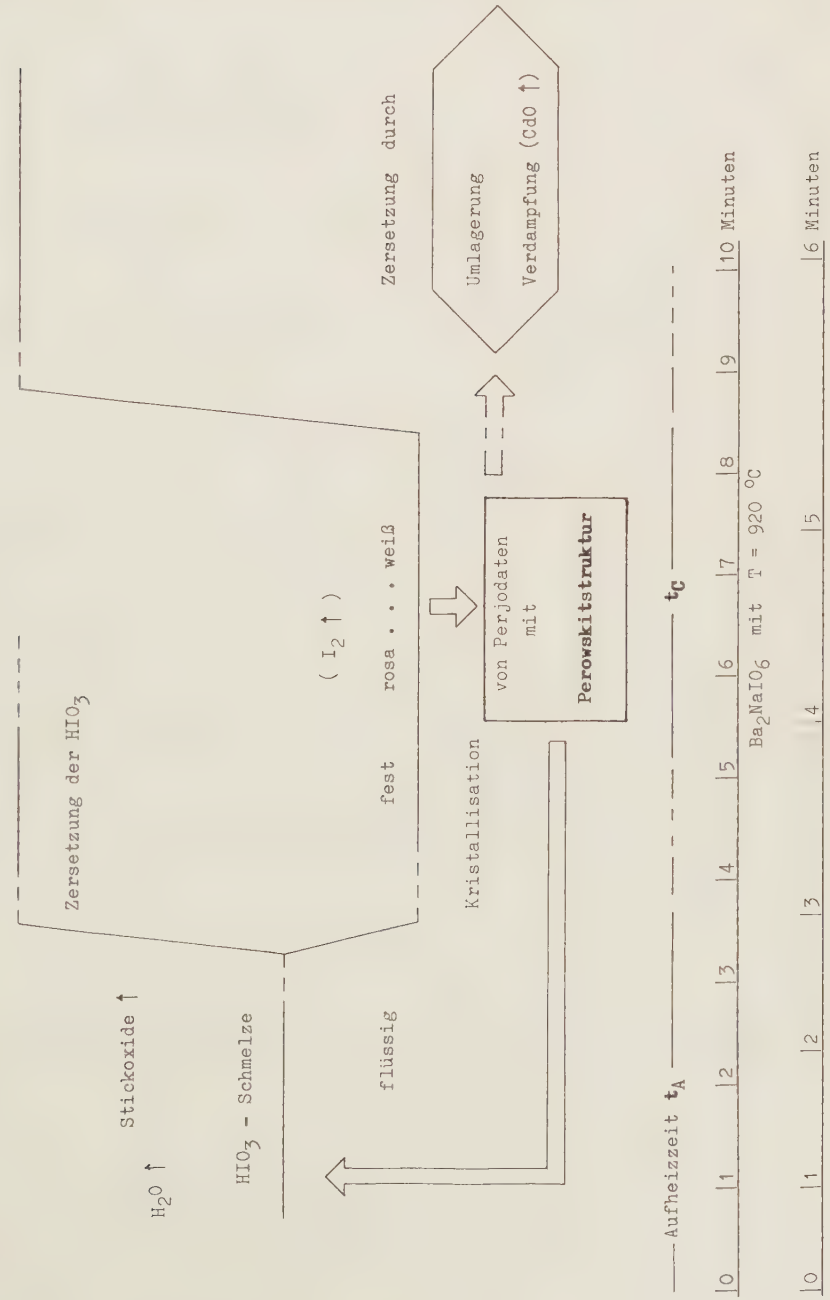
$$N(T) = N_0^* \cdot e^{-\Delta G/kT}$$

Da einzelne Kenngrößen, wie z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit ($dN/d\tau$), nicht direkt meßbar sind, war es erforderlich, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Lage dieses chemischen Gleichgewichtes zu untersuchen. Dazu war es aber nötig bestimmte Vorgänge bei hohen Temperaturen "einzufrieren".
Hieraus ließ sich nämlich entnehmen, wie durch Änderung, bei konstanter Konzentration der Reaktanten, der Reaktionszeit bzw. der Reaktionstemperatur die Lage des chemischen Gleichgewichtes beeinflußt werden konnte. Zur exakten Angabe der Stoffmengen, welche bei Reaktionen geliefert bzw. verbraucht werden, sollte der Begriff des Reaktionsausmaßes definiert werden.
Hierunter versteht sich der Anteil eines reagierenden Stoffes, welcher umgesetzt wird (vgl. hierzu Kapitel 6.4.3).
Da die theoretische Berechnung dieses Problemes die Lösung eines Systemes von mathematischen Gleichungen erfordert, welche teilweise aus chemischen Gleichungen und teilweise durch Anwendung des MWG auf diese abzuleiten sind, erschien es sehr mühevoll, die sich ergebende mathematische Aufgabe zu lösen, zumal auch des MWG keine linearen Gleichungen liefert.
Im folgenden werden somit nur die Experimente beschrieben, die dann zur Darstellung von Perowskiten nach der Jodatmethode führten.

2. 1. 6 Experimentelle Untersuchungen

Im ersten Experiment soll zuerst der physikalische Vorgang der Bildung von Perowskiten aus einer HIO_3-Schmelze aufgezeigt werden, danach die Länge von Reaktionsintervallen bestimmt werden und im dritten Experiment die günstigste Reaktionstemperatur.
Die Reproduzierbarkeit der Darstellung von Perowskitphasen im gleichen Reaktionsraum wird im vierten Experiment erklärt, um dann im fünften Experiment zu zeigen, wie die entstandenen Perowskitphasen homogenisiert werden können.

Abbildung 1: Reaktionsschema zur Bildung von Perowskiten



Experiment 1 :

Die stöchiometrisch eingewogenen Ausgangsmaterialien (0,001 mol, Nitrate) wurden innig vermischt und zusammen mit einer definierten Menge an HIO_3 im Überschuß in einem Korundtiegel zur Reaktion gebracht.

Es konnte festgestellt werden, daß die Aufheizzeitdauer t_A der HIO_3-Schmelze eine gewisse Abhängigkeit von der verwendeten Menge an HIO_3 zeigte. Bei einem Überschuß von 30 bis 40 % an HIO_3 wurde jedoch die Aufheizzeitdauer t_A unabhängig davon.

Ebenso war die Aufheizzeitdauer t_A im allgemeinen unabhängig davon, welche Reaktionstemperatur gewählt wurde, solange keine anderen Parameter gleichzeitig geändert wurden. Dies gilt besonders für den Temperaturbereich von 700 °C bis 1000 °C.

Andererseits zeigte sich aber, daß t_A eine Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsmaterialien zeigte. Wie in Abb.1 zu sehen ist, beträgt t_A etwa 6 Minuten für Ba_2NaIO_6, für $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ dagegen nur 4 Minuten.

Bringt man nun die Edukte (Nitrate, HIO_3) bei einer bestimmten Temperatur $T_R < T_Z$ (vgl. später Experiment 3), zur Reaktion, beginnen innerhalb der Aufheizzeitdauer t_A die HIO_3-Kristalle zu schmelzen und sich die Nitrate unter Bildung von Stickoxiden (siehe Kapitel 2.1.4.) zu zersetzen. Wurden als Edukte nicht nur Nitrate, sondern auch Hydroxide verwendet, fand hier eine Zersetzung unter Wasserabgabe statt, wie es in Abb.1 eingezeichnet worden ist.

Danach beginnt sich die HIO_3 unter einer Jodabgabe ebenfalls zu zersetzen, wobei gleichzeitig rosa gefärbte Pulver auskristallisieren, die dann Teile der gewünschten Perowskitphasen enthalten.

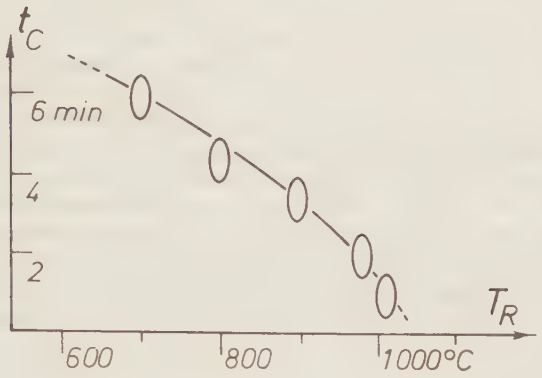
Dieser charakteristische Zeitraum t_C, in dem die Bildung von Perowskiten stattfindet, ist sehr kurz. Für Ba_2NaIO_6 beträgt er z.B. maximal 4 Minuten. Er ist ebenfalls noch von der jeweiligen Reaktionstemperatur abhängig, wie später im Experiment 2 gezeigt wird.

Danach beginnen die eben entstandenen Perowskite sich ebenfalls zu zersetzen und unter Jodabgabe umzulagern <63><64>. Dieser Zeitpunkt der zweiten Jodabgabe ist deutlich sichtbar, und diente im Experiment 2 als Meßpunkt.

Als Zersetzungsprodukte entstanden vor allem Oxide, die entweder verdampften, wie z.B. CdO, oder als Reaktionsprodukte zurückblieben, um dann später aus der Luft CO_2 aufzunehmen.

In der Abb.1 ist an den Beispielen Ba_2NaIO_6 und $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ ein vollständig gleicher Reaktionsverlauf zu bemerken, wobei sich nur die Länge der Reaktionsintervalle unterscheidet.

Abbildung 2: Zeitpunkt der 2.-ten Jodemission



Experiment 2 :

Hier sollte festgestellt werden, wie sich der Beginn der zweiten Jodemission in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur verhält. Er gibt Auskunft darüber, wie lange der Zustand, bei dem die gewünschten Perowskite entstehen, anhält.

Hierzu wurden mehrmals exakt gleiche Mengen (0,002 mol) an Ausgangsmaterialien (Nitrate und HIO_3) bei verschiedenen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Nun wurde eine bewußte Zerstörung der Perowskitphase inkauf genommen, um den Zeitpunkt der Zersetzung festhalten zu können. Wie schon im Experiment 1 erwähnt, beträgt die Aufheizzeit t_A = 6 Minuten für eine Reaktionstemperatur zwischen 700 °C und 1000 °C. Bei steigender Temperatur verschiebt sich bei gleicher Aufheizzeit t_A der Beginn der Zersetzung t_Z zu niedrigeren Werten. Somit verkürzt sich auch die Zeit t_C der gewünschten Phase, um schließlich bei Temperaturen über 1050 °C ganz zu verschwinden.

$$Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6 \quad (\text{mit } t_A = 6 \text{ min})$$

Reaktionstemperatur (± 10 °C)	t_Z ± 1/2 min	$t_C = t_Z - t_A$
700	12	6
800	10,5	4,5
900	9,5	3,5
980	8	2
1020	7	1
1100	Zeitpunkt der 2.-ten Jodemission nicht mehr ersichtlich.	

Experiment 3 :

Nachdem nun feststand, daß die gewünschte Phase für wenige Minuten existent war, sollte nun die günstigste Reaktionstemperatur ermittelt werden.
Hierzu wurde jeweils ein Reaktionsgemisch eingewogen, bei definierter Temperatur zu Reaktion gebracht und nach 8 Minuten (bzw. 5 Minuten für $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$) durch sofortiges Abkühlen auf Zimmertemperatur "eingefroren".
Eine nun folgende Gewichtskontrolle des gesamten Reaktionsgemisches erlaubte die Berechnung eines Reaktionsausmaßes (siehe Kapitel 6.4.3). Mit Hilfe dieses Reaktionsausmaßes für den ersten Reaktionsschritt ließ sich nun untersuchen, bei welcher Temperatur ein Zustand erreicht wurde, der die bestmögliche Ausbeute an der gewünschten Perowskitphase erbringt.
Die Abb.3 zeigt deutlich (○ , △ , □ und auch ⊛), daß der Anteil an der gebildeten Perowskitphase mit steigender Temperatur zunimmt, wie es nach Kapitel 2.1.5 zu erwarten war. Andererseits ist aber auch unverkennbar, daß oberhalb der Zersetzungstemperatur T_Z kein höherer Reaktionsumsatz mehr erzielt wurde.
Dies erklärt sich so, daß ab dieser Temperatur die Zersetzung der Perowskite unter Jodabgabe begann. Somitwar es nötig, um neben einem hohen Reaktionsausmaß auch ein möglichst homogenes Reaktionsprodukt zu erzeugen, daß unterhalb der Zersetzungstemperatur T_Z gearbeitet wurde.

Experiment 4 :

Bei genauerer Untersuchung der vorangegangenen Experimente zeigte sich nun, daß sie sich nur im gleichen Reaktionsraum reproduzieren lassen. Für das Gelingen eines Versuches ist es von ausschlaggebender Bedeutung, aus den in mannigfaltiger Form angebotenen Hilfsmitteln die richtige Auswahl zu treffen. So haben sich für das Arbeiten bei hohen Temperaturen Gefäße bewährt, die durch Sinterung reiner hochschmelzender Oxide (wie z.B. Al_2O_3) gefertigt werden, da deren Wärmeleitfähigkeit sehr gut ist.
Neben der Problematik eines geeigneten Tiegelmaterials, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, spielte auch deren Form eine nicht unbedeutende Rolle.

Um festzustellen, wie stark die Gefäßform eines Tiegels das Entstehen einer Perowskitphase beeinflußt, wurde folgender Versuch gemacht:
Ein Ansatz von stöchiometrischen Mengen (0,01 mol) reagierte in einem konischen Tiegel mit breiter Form (Degussit Al23, 10-32400: Höhe, Breite 4 cm) entsprechend den Experimenten 1 bis 3. Als Präparat ließ sich ein auf die Stöchiometrie $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ berechneter Ansatz verwenden. Die Reaktionsbedingungen waren 6 Minuten bei 800 °C.
Bei Erreichen der Phase, bei der die gewünschten Perowskite entstanden, wurde der gesamte Tiegel aus dem Ofen herausgenommen und sofort mit flüßigem Stickstoff abgeschreckt. Um das entstandene, schwach gesinterte Pulvergemisch zu untersuchen, mußten einzelne Bereiche gesondert betrachtet.

Wie nun aus Abb.4 zu erkennen ist, zeigten die Bereiche nach einer röntgenographischen Untersuchung alle eine z.T. schon gut sichtbare Perowskitphase. Andererseits waren die Röntgenaufnahmen doch von sehr unterschiedlichem Aussehen.

So zeigten die am Gefäßrand liegenden Bereiche C_a und C_i einen stärkeren '220' - Reflex der Perowskitphase, als die anderen Bereiche. Ebenso schien die Umsetzung an der Oberfläche (A, B_a, C_a) nicht so gut zu gelingen, wie innerhalb der Schmelze. Dies kann in Abb.4 an dem durch Straffur hervorgehobenen Röntgenreflex des Ausgangsgemenges gesehen werden.

Abbildung 3: Ermittlung der Zersetzungstemperatur T_Z durch den Reaktionsumsatz R_U nach dem 1.-ten Reaktionsintervall
(für □, ○ und △ ist $t_A + t_C = 8$ min; für ⊛ = 5 min)
$Ba_2B^{II}_{1/2}\square_{1/2}IO_6$: Ca^{2+} = ○ ; Sr^{2+} = △ ; Cd^{2+} = ⊛ ; Ba_2LiIO_6: □

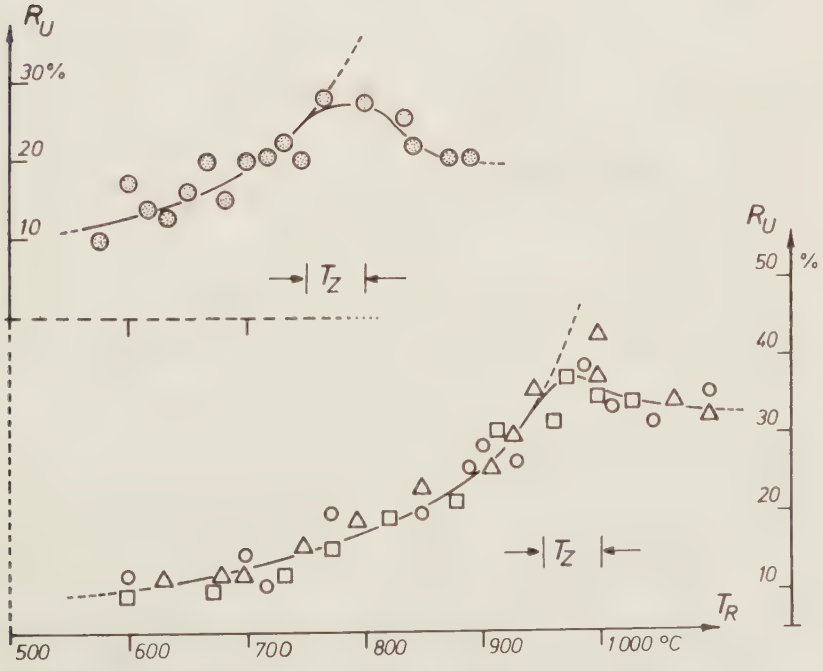
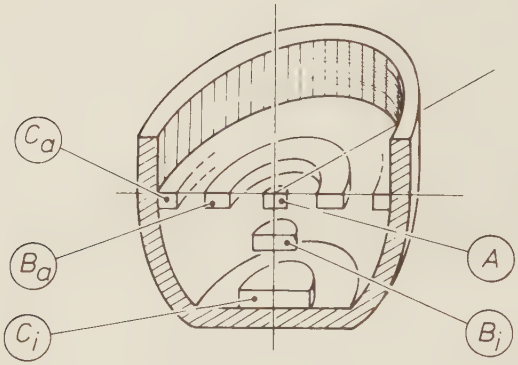
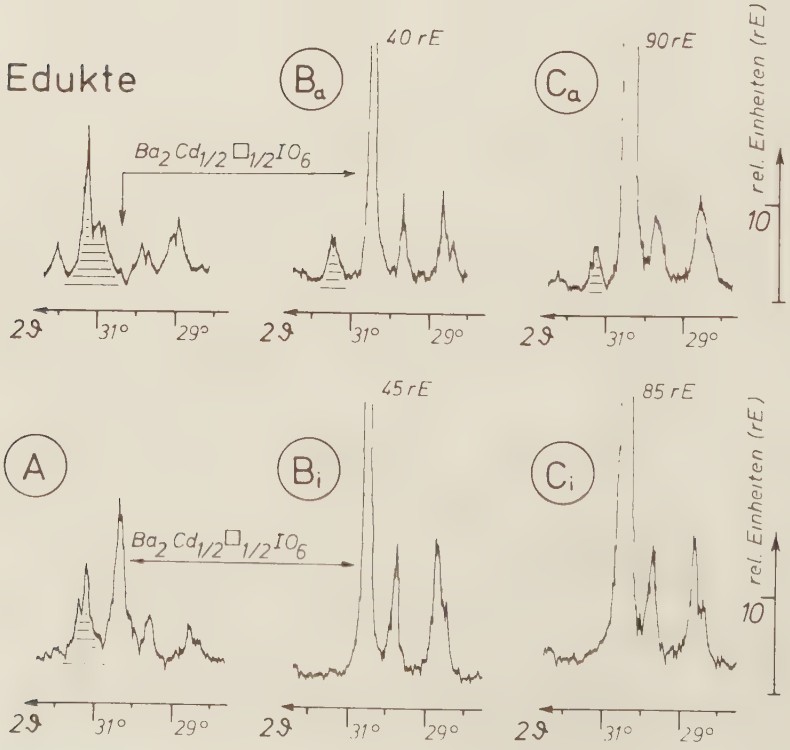


Abbildung 4: Ausschnitte aus Zählrohraufnahmen ($Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$)





Somit spielte der Temperaturgradient von C_i (bzw. C_a) nach **A** ein wichtige Rolle. Denn die in den Bereichen C_i (bzw. C_a) entstandenen Reaktionsprodukte zeigten sichtbare Anteile von Zersetzungsprodukten. Die Zusammensetzung dieses Reaktionsgemisches ist also auch in den einzelnen Tiegelbereichen verschieden.

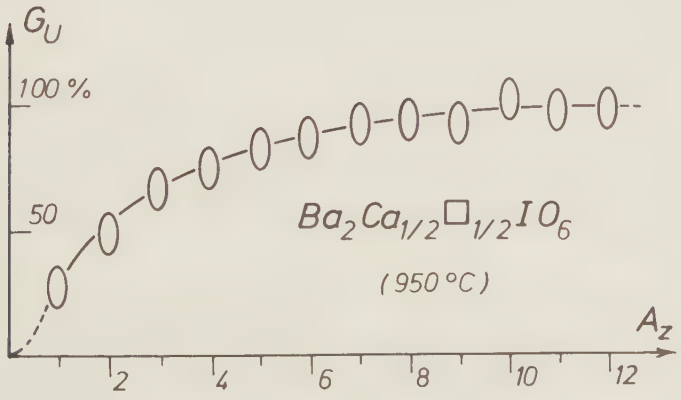
Benutzt man noch andere Tiegelformen, so kann bei einer zylindrischen Form des Tiegels ein fast homogenes Reaktionsgemisch gewonnen werden. In allen Bereichen zeigte sich ein stärkerer '220' - Reflex der Perowskitphase und auch weniger Zersetzungsprodukte, als bei der oben verwendeten konischen Tiegelform. Zur Präparation aller jodhaltigen Verbindungen wurde in dieser Arbeit ein zylindrischer Al_2O_3 - Tiegel von 3 cm Höhe und 2 cm Durchmesser verwendet (Degussit Al23, 10-35300).

Experiment 5 :

Wie die Experimente **1** bis **4** zeigten, war trotz einer vorteilhaften Tiegelform, einer günstigen Reaktionstemperatur und -zeit kein Präparat zu erhalten, daß homogen und rein war.

Es lag nun nahe, die in einer Reaktionsperiode entstandene Perowskitphase zusammen mit ihren Verunreinigungen wiederrum in einer HIO_3-Schmelze aufzulösen und analog dem Experiment **1** zu behandeln. Dabei konnten sie dann wieder zusammen mit den neu gebildeten Reaktionsprodukten auskristallisieren.

Abbildung 5: Gesamtumsetzungsgrad G_U in Abhängigkeit von der Anzahl der Reaktionsintervalle A_Z von jeweils 8 Minuten



Die so entstandenen Perowskite und die noch verbleibenden Verunreinigungen wurden durch intensives Verreiben homogenisiert. Sodann wurden sie abermals mit HIO_3 versetzt und bei einer definierten Reaktionstemperatur T_R zur Reaktion gebracht. Dieser Vorgang mußte sooft wiederholt werden, bis annähernd 100 % des Reaktionsproduktes (Perowskite) entstanden waren. Zur Kontrolle dienten Röntgenaufnahmen, die keinerlei Nebenprodukte mehr zeigten.
Nun ließ sich auch hier, wie in Experiment 3, ein Reaktionsumsatz pro Reaktionsintervall messen. Er pendelt, wie erwartet, zwischen 28 und 35 %, und wurde durch Gewichtskontrollen ermittelt (Kapitel 6.4.3).
Zur weiteren Kontrolle, wieviel Reaktionsperioden nötig sind, um ein völlig reines Endprodukt zu erhalten, kann auch ein Gesamtumsetzungsgrad G_U definiert werden. Er ist ein Maß für den Anteil eines aus Reaktionen entstandenen Stoffes, und wurde ebenfalls über Gewichtskontrollen ermittelt.

In Abb.5 ist ein Beispiel mit einer Reaktionsperiode von 8 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 950 °C aufgeführt. Man sieht deutlich, daß schon nach 10 Intervallen der Umsatz vollständig sein sollte. Eine im Anschluß an die 12.-te Reaktionsperiode folgende Röntgenuntersuchung zeigte, daß als Produkt eine reine Perowskitphase entstanden war.

2. 1. 7 Darstellung nach der Jodatmethode (JM)

Nach den eben gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich für die Darstellung nach der Jodatmethode folgende Präparationsvorschrift. Die dazu benötigten Reaktionszeiten bzw. die Reaktionstemperaturen mußten für jede Stöchiometrie getrennt durch Vorversuche ermittelt werden.
Für das erste Reaktionsintervall wurden die stöchiometrisch (im allgemeinen 0,005 mol) eingewogenen Nitrate (ggf. auch Hydroxide) zusammen mit einem Gewichtsüberschuß von ca. 40 % an HIO_3 verrieben. Dannach erfolgte die Reaktion bei einer definierten Temperatur, die stets unterhalb der Zersetzungstemperatur T_Z liegen mußte. Die Reaktionsdauer t_R war immer kleiner als $t_A + t_C$.
Sodann wurde das entstandene Gemisch durch Ausschütten in eine Achatschale auf Raumtemperatur abgeschreckt, und sofort röntgenographisch untersucht. Nach einer weiteren Zugabe von HIO_3 wurde das Reaktionsgemisch wieder verrieben und zur Reaktion gebracht. Dieser Zyklus wiederholte sich solange, bis sich röntgenographisch ein einheitliches Reaktionsprodukt erkennen ließ.

Die Zugabe von HIO_3 ließ sich dabei von 40 % auf nur noch 5 % Überschuß verringern, ohne daß dabei unerwünschte Nebeneffekte auftraten und der Reaktionsverlauf gestört wurde. Ebenso war darauf zu achten, daß der Zeitraum zwischen den einzelnen Reaktionsperioden im Durchschnitt nicht länger als 15 Minuten betrug.
Zur Reinigung der Verbindungen von elementarem Jod, das oft lose im Kristallverband eingebaut wurde, und den Verbindungen eine leicht rosa bzw.

bräunliche Färbung gab, mußten sie im Sauerstoffstrom ausgeheizt werden. Dieser Vorgang war nach maximal 15 Stunden bei 250 °C abgeschlossen. Den gleichen Erfolg hatte ein Erhitzen (etwa 700 °C) von wenigen Sekunden an der Luft, wobei weiße Produkte erhalten wurden.
Die so gereinigten, röntgenographisch homogenen Perowskitphasen wurden dann auch schwingungsspektroskopisch auf Wasser und amorphe Verunreinigungen untersucht. Zeigten sich auch hier keine Nebenprodukte mehr, so war die Darstellung abgeschlossen.

2. 2 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen nach der Zählrohrgoniometermethode (siehe Kapitel 6.2) dienten zunächst zur Kontrolle beim Reaktionsverlauf. Weiter erlaubten sie eine Beurteilung des entstandenen Präparates bezüglich dessen Reinheit und eventuell nicht erwünschter Nebenprodukte.
Schließlich ergab die quantitative Auswertung solcher Röntgenaufnahmen Auskunft über Gitterkonstanten und die Art der Verteilung von Ionen auf den Gitterplätzen. So zeigt z.B. das Auftreten von Überstrukturreflexen (mit entsprechenden Auslöschungsbedingungen), daß in dem Perowskit A_2BMO_6 eine Ordnung der B- und M-Ionen vorliegt.

2. 3 Intensitätsberechnungen

Zur Strukturaufklärung kann unter anderem die quantitative Auswertung der Reflexintensitäten (nach Kapitel 6.3) beitragen. Sie stehen sowohl mit der Art der Atome, wie auch mit deren Verteilung auf vorhandenen Gitterplätzen im Zusammenhang.
Auch ihre Verschiebung aus den idealen Lagen, sowie schwingungsähnliche Auslenkungen (B-Faktoren) wirken sich auf die Reflexintensitäten aus <65>. So sind die Streufaktoren der Atome bzw. Ionen B und M für A_2BMO_6 ihrer Elektronenzahl proportional. Die theoretische Intensitätsberechnung für eine vollständige (1:1)-Ordnung von B und M enthält den Faktor $| f_B - f_M |^2$ <66>. Dieses führt bei Verbindungen mit kleiner Streufaktordifferenz der B- und M-Ionen, wie z.B. (Ag^+/I^{7+}) zu $| f_{Ag^+} - f_{I^{7+}} | = 0$.
Somit sind Unterscheidungen zwischen Statistik und Ordnung an den für die (1:1) - Ordnung verantwortlichen Überstrukturreflexen - (h k l) alle ungerade - nur dann leicht zu erfassen, wenn die beteiligten Ionen der Elemente B und M stark verschiedene Streufaktoren besitzen.

Als Maß für die Ordnung kann der allein auf die Intensität der Überstrukturreflexe bezogene

$$R'(\ddot{U}S) = \frac{\Sigma \mid I_o(\ddot{U}S) - I_c(\ddot{U}S) \mid}{\Sigma I_c(\ddot{U}S)}$$

Faktor verwendet werden.
Abweichungen von der (1:1) - Ordnung sollten sich durch eine Verringerung der Überstrukturreflexintensitäten $I_o(\ddot{U}S)$ gegenüber $I_c(\ddot{U}S)$ bemerkbar

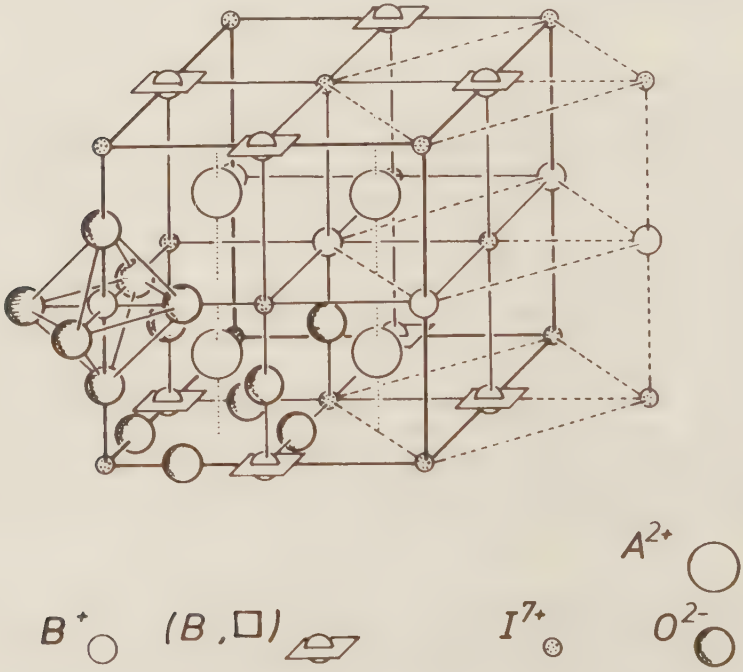
machen. Einen Anstieg von I_o(ÜS) gegenüber I_c(ÜS) dagegen spricht nach GLAZER <67> für Oktaederkippungen, durch welche die (h k l) - Reflexe - alle ungerade - einen zusätzlichen Streubeitrag erhalten.

Die nun mittels eines Rechenprogrammes <68> erhaltenen Intensitäten I_c und die experimentell gewonnenen Intensitäten I_o lassen die Berechnung eines

$$R' = \frac{\Sigma \mid I_o - I_c \mid}{\Sigma I_c}$$

Faktors zu.
Er ist im allgemeinen ein Maß für die Zuverläßigkeit einer röntgenographischen Strukturbestimmung. Intensitätsberechnungen können somit klären, ob sich Ionen im Kristallverband geordnet bzw. statistisch auf vorhandene Oktaederplätze verteilen.

Abbildung 6: (1:1)-geordnete Perowskitstruktur A_2BIO_6



Bei geordneter Verteilung von B und M (siehe Abb.6) befinden sich für die Raumgruppe Nr.225 (Fm3m) vier Formeleinheiten A_2BIO_6 auf folgenden Punktlagen:

Fm3m (O_h^5) (0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0)+

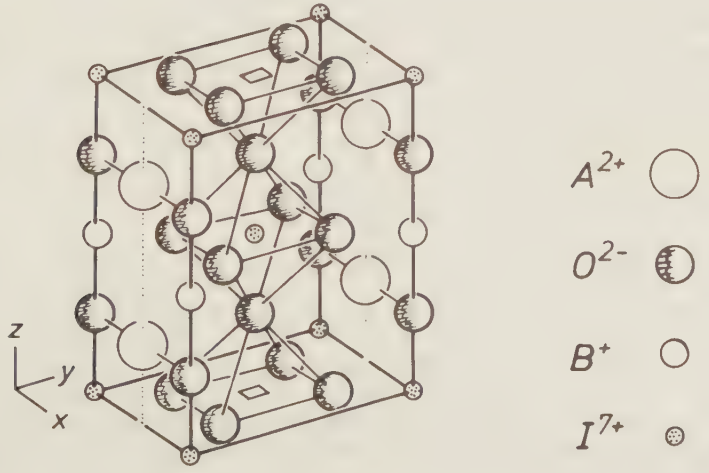
8	A	in	'8c':	1/4 1/4 1/4; 3/4 3/4 3/4
4	B	in	'4b':	1/2 1/2 1/2
4	I	in	'4a':	0 0 0
24	O	in	'24e':	x 0 0; 0 x 0; 0 0 x;($\bar{x}$); (x = 1/4)

Für einzelne Verbindungen der Klasse A_2BIO_6 mit rhombischer Struktur wurde die primitive Raumgruppe Nr.47 (Pmmm) zur Strukturbestimmung benutzt. Hierbei werden die in Abb.7 von Lücken besetzten Positionen ebenfalls von B-Ionen belegt. Die benötigten Atomlagen sind:

Pmmm (D_{2h}^1) (x; y; z = 1/4) für ideale Lagen:

2	A	in	'2s':	1/2 0 z;($\bar{z}$);	2	A	in	'2r':	0 1/2 z;($\bar{z}$);
1	B	in	'1c':	0 0 1/2	1	B	in	'1f':	1/2 1/2 0
1	M	in	'1a':	0 0 0	1	M	in	'1h':	1/2 1/2 1/2
2	O	in	'2q':	0 0 z;($\bar{z}$);	2	O	in	'2t':	1/2 1/2 z;($\bar{z}$);
4	O	in	'4y':	x y 0; $\bar{x}$ y 0; x $\bar{y}$ 0; $\bar{x}$ $\bar{y}$ 0;	4	O	in	'4z':	x y 1/2; $\bar{x}$ y 1/2; x $\bar{y}$ 1/2; $\bar{x}$ $\bar{y}$ 1/2;

Abbildung 7: Struktur einer rhombischen Zelle



Zur R*-Wert - Bestimmung benötigt man für einzelne Verbindungen auch eine Raumgruppe für eine monokline Zelle. Hierzu wurde die primitive Raumgruppe Nr.3 (P2) verwendet. Die zu besetzenden Positionen sind:

P2 (C_2^1) (ideale Lagen)

je 2	A	in '2e': x y z; $\bar{x}$ y $\bar{z}$	(1/2 0 1/4; 0 1/2 1/4)
1	M	in '1d': 1/2 y 1/2	(1/2)
1	M	in '1a': 0 y 0	(0)
1	B	in '1c': 1/2 y 0	(1/2)
1	B	in '1b': 0 y 1/2	(0)
je 2	0	in '2e': x y z; $\bar{x}$ y $\bar{z}$	(1/4 1/4 0 ; 1/4 3/4 0 ; 0 1/2 1/4; 1/2 0 1/4; 1/4 1/4 1/2; 1/4 3/4 1/2)

Ersetzt man in der Verbindung A_2BIO_6 das B-Ion formal durch 1/2 B^*-Ion zusammen mit einer 1/2 □ , so kann die Verbindung $A_2(B^*_{1/2}\square_{1/2})IO_6$ erhalten werden.
Eine statistische Verteilung von B^* und □ auf den Punktlagen '4b' in der Raumgruppe Fm3m kann somit folgendermaßen dargestellt werden:

$$4\ (B^*\ \square)_{\text{statistisch}}\ \text{in '4b': } 1/2\ 1/2\ 1/2$$

Für eine statistische Verteilung von B^* und □ läßt sich auch eine Ordnung finden. Sie ist in Abb.6 dargestellt. Hierbei werden die verantwortlichen Positionen '1c' der Raumgruppe P4/mmm durch angedeutet.

Aus dieser großen Zelle läßt sich zur Strukturbestimmung eine kleinere tetragonale herausnehmen. Sie ist in Abb.7 dargestellt.
In dieser Zelle können die Ionen von $A_2(B^*_{1/2}\square_{1/2})IO_6$ folgende Atomlagen einnehmen. Hierbei wird die Raumgruppe Nr.123 (P4/mmm) benutzt. Ebenso hätten die Raumgruppen P422 oder P42m verwendet werden können:

P4/mmm (D_{4h}^1)

4	A	in '4i': 0 1/2 z;($\bar{z}$); 1/2 0 z;($\bar{z}$);	Idealfall (x; y; z = 1/4)	
1	B^*	in '1b': 0 0 1/2	(1 □	in '1c': 1/2 1/2 0)
1	M	in '1a': 0 0 0	1 M	in '1d': 1/2 1/2 1/2
2	0	in '2g': 0 0 z;(z);	2 0	in '2h': 1/2 1/2 z;($\bar{z}$);
4	0	in '4k': x x 1/2; $\bar{x}$ x 1/2; x $\bar{x}$ 1/2; $\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2;	4 0	in '4j': x x 0; $\bar{x}$ x 0; x $\bar{x}$ 0; $\bar{x}$ $\bar{x}$ 0;

Die Besetzung der B-Plätze durch B^* und □ in den Punktlagen '1b' und '1c' entscheidet somit über Ordnung und Statistik zwischen den B^*-Ionen und den entsprechenden Lücken.

2. 4 Analysen zur Ermittlung exakter Stöchiometrien

Bisher wurde stillschweigend die Stöchiometrie A_2BIO_6 bzw. $A_2B^*_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, entsprechend $A_4B^*\square\ I_2O_{12}$, angenommen und in den vorigen Kapiteln verwendet. Nun soll gezeigt werden, daß dies berechtigt war, obwohl Jod nicht in stöchiometrischen Mengen eingesetzt worden ist. Ebenso ist es nötig den Oxydationsgrad vom Jod zu bestimmen, denn es ist möglich, daß Jod nicht siebenwertig, sondern nur fünfwertig vorliegen kann.
Nach DRATOVSKY <69> gibt es noch die Möglichkeit eines sechswertigen Jodes, was sich aber als $1/2(I^{7+})$ und $1/2(I^{5+})$ ausdrücken läßt und hier nicht weiter unterschieden wird.
Somit ist eine Elementaranalyse sämtlicher Ionen, mit Ausnahme des Sauerstoffes, zu machen, wobei gegebenenfalls eine Oxydationsgradbestimmung die Analyse vervollständigt.

Am Beispiel des röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch reinen $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ soll nun die Problematik einer solchen Gesamtanalyse aufgezeigt werden.
Die Alkali- bzw. die Erdalkali-Metalle werden ausschließlich nach der Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung befindet sich in Kapitel 6.4.1.
Als erstes analytisches Ergebnis ergibt sich ein (Ba/Ca) - Verhältnis von 4:1. Dieses erlaubt unter anderen möglichen für ein vollständig besetztes Gitter mit Perowskitstruktur folgende Stöchiometrien:

für I^{5+}: $Ba_2\ (Ba_{2/15}\ Ca_{8/15})\ I_{20/15}\ O_6$

für I^{6+}: $Ba_2\ (Ba_{8/20}\ Ca_{12/20})\ I\ O_6$

Hierbei wird angenommen, daß das Sauerstoffgitter ebenfalls vollständig besetzt ist.
Als Beispiele des siebenwertigen Jodes ergeben sich bei möglichst geringen Sauerstoffdefizit bzw. -überschuß folgende Stöchiometrien, wobei der Sauerstoffüberschuß auf Zwischengitterplätze geht:

für I^{7+}: $Ba_2\ (Ba_{18/25}\ Ca_{17/25})\ I_{15/25}\ (O_{5,5}\ \square_{0,5})$

$Ba_2\ (Ba_{14/25}\ Ca_{16/25})\ I_{20/25}\ O_6$

$Ba_2\ (Ba_{10/25}\ Ca_{15/25})\ I_{25/25}\ O_6 + 0,5$

Eine nun folgende Oxydationsgradbestimmung von Jod soll klären, welche der oben dargestellten Stöchiometrien in Frage kommt.
Da es aber unmöglich ist, den Oxydationsgrad zu bestimmen, ohne die quantitative Menge an Jod zu kennen, muß diese ebenfalls simultan bestimmt werden (siehe Kapitel 6.4.5).

Für das verwendete Beispiel liefert eine solche Analyse folgende Ergebnisse. Der Oxydationsgrad ist '7' und das (Ba-I) - Verhältnis beträgt 2:1, wobei ein maximaler Fehler von $\pm$ 0,15 möglich ist.
Mit den nun bekannten Bedingungen von Ba/Ca = 4, Ba/I = 2 und einem I^{7+} ergibt sich für ein vollständig besetztes Gitter folgende Stöchiometrie:

$$Ba_2\ (Ba_{2/7}\ Ca_{4/7})\ I_{8/7}\ O_{96/7}\ !!!$$

Hier ist aber ein so großer Sauerstoffüberschuß unmöglich auf Zwischengitterplätze zu verteilen, sodaß eine solche Stöchiometrie eigentlich nicht möglich ist.
Demnach ist es nötig entsprechende Stöchiometrien mit dem Einbau von Lücken zuzulassen. Falls die Fehlergrenze von $\pm$ 0,15 für das (Ba-I) - Verhältnis von 2:1 berücksichtigt wird, gelten folgende Beispiele:

a) $Ba_2\ (Ba_{0,09}\ Ca_{0,52}\ \square_{0,42})\ I_{0,97}\ O_6$

b) $Ba_2\ (Ca_{0,50}\ \square_{0,50})\ I_{1,00}\ O_6$

c) $(Ba_{1,91}\ Ca_{0,09})(Ca_{0,39}\ \square_{0,58})\ I_{1,03}\ O_6$

Als letztes wird nun zur Vervollständigung der Stöchiometrie noch die Analyse der Dichte herangezogen. Sie hat einen experimentellen Fehler von - 1 % bis zu - 3 %. Für das gewählte Beispiel $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ heißt dies:

$$\rho_{exp.} = 5{,}75_0\ g/cm^3 \qquad \begin{array}{l} + 1\ \% := 5{,}81_0\ g/cm^3 \\ + 3\ \% := 5{,}92_0\ g/cm^3 \end{array}$$

Mit diesem Toleranzbereich ergeben sich Stöchiometrien, die innerhalb der Grenzen obiger Tabelle liegen.
Läßt man noch entsprechend den Dichteanalysen geringe Sauerstoffdefizite und -überschüsse zu, so ergeben sich weitere Grenzstöchiometrien:

d) $(Ba_{1,97}\ Ca_{0,03})\quad (Ca_{0,49}\ \square_{0,56})\qquad I_{0,98}\ O_{5,90}$

e) $Ba_2\qquad (Ba_{0,03}\ Ca_{0,51}\ \square_{0,44})\quad I_{1,02}\ O_{6,10}$

Wird nun a) bis e) zusammengefaßt, so ergibt sich für das gewählte Beispiel die Stöchiometrie:

$$\begin{array}{lllll} Ba_{2,00} & Ca_{0,50} & \square_{0,50} & I_{1,00} & O_{6,00} \\ (\pm 0{,}09) & (\pm 0{,}02) & (\pm 0{,}08) & (\pm 0{,}03) & (\pm 0{,}10) \end{array}$$

Im folgenden wird die Fehlergrenze nicht mehr angegeben und auch die Schreibweise $Ba_4Ca\square I_2O_{12}$ analog verwendet.

3 Dynamik des Kristallgitters

Nachdem die Struktur des im Gleichgewicht ruhenden Gitters im vorigen Kapitel besprochen worden ist, soll nun auf die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte, die Kraftkonstanten, die Bindungsgrade und die Bewegungen der Ionen um ihre Gleichgewichtslage eingegangen werden.
Das Modell des anisotropen Kontinuums kann für die Deformationen und Schwingungen eines Kristallgitters nur den Einfluß der Symmetrie richtig wiedergeben. Für die Bestimmung von Eigenschwingungen und den dazugehörenden Bewegungsformen, muß man nach M. Born <70> das Gitter als unendlich ausgedehntes, diskontinuierliches Massenpunktsystem behandeln. Da aber die theoretische Behandlung des dreidimensionalen Kristalles mathematisch recht kompliziert ist, greift man auf Vereinfachungen zurück, die trotzdem recht gute Ergebnisse liefern <71><72>.
Für die experimentelle Bestimmung von Eigenschwingungen stehen als Sonden elektromagnetische Wellen und auch Teilchenstrahlen zur Verfügung:

a) die Absorption (Transmission) und Reflexion von infrarotem und ultraviolettem Licht.
b) die Elektronenschwingungsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
c) die elastische Streuung von Lichtquanten (Ramaneffekt).
d) die unelastische Streuung von Röntgenquanten.
e) die Wechselwirkung des Kristallgitters mit thermischen Neutronen.

Für die folgenden Untersuchungen finden die Methoden a), b) und c) Verwendung.

3.1 Schwingungsspektroskopie

Die Anwendung schwingungsspektroskopischer Methoden zur Strukturanalyse stellt eine wertvolle Ergänzung zur Röntgenstrukturanalyse dar.
Eine Behandlung der Perowskite $A_3BM_2O_9$ nach gruppentheoretischen Gesichtspunkten liefert die irreduzible Darstellung:

$A_3BM_2O_9$ **$P6_3/mmc$**

$$\Gamma^{tot} = 5\,A_{1g} + 2\,A_{2g} + 7\,B_{1g} + 1\,B_{2g} + 6\,E_{1g} + 9\,E_{2g} + \cdots$$
$$+ 1\,A_{1u} + 7\,A_{2u} + 2\,B_{1u} + 5\,B_{2u} + 9\,E_{1u} + 6\,E_{2u}$$

bzw. nach Abzug der akustischen, rotatorischen sowie den translatorischen Gitterschwingungen:

$$\Gamma^{int} = 4\,A_{1g} + 1\,A_{2g} + 3\,B_{1g} + 1\,B_{2g} + 4\,E_{1g} + 5\,E_{2g} + \cdots$$
$$+ 1\,A_{1u} + 3\,A_{2u} + 1\,B_{1u} + 4\,B_{2u} + 5\,E_{1u} + 4\,E_{2u}$$

Es sind demnach 13 Raman-aktive und 8 IR-aktive innere Schwingungen zu erwarten:

Raman-aktiv : A_{1g}; E_{1g}; E_{2g}
IR-aktiv : A_{2u}; E_{1u}
inaktiv sind : A_{2g}; B_{1g}; B_{2g}; A_{1u}; B_{1u}; B_{2u}; E_{2u}

Ebenso liefert eine gruppentheoretische Behandlung (wobei der Wellenvektor k = 0 ist, <105>) geordneter Perowskite A_2BMO_6 mit kubischer Symmetrie folgendes Ergebnis <73>:

$Fm3m - O_h^5$ $\quad \Gamma^{tot} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2\,T_{2g} + 5\,T_{1u} + T_{2u}$

MO_6 $\quad (O_h)$ $\quad \Gamma^{int} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2\,T_{1u} + T_{2u}$

Wegen des Ladungsunterschiedes zwischen den B- und den hochgeladenen M-Ionen kann auch ein bewährtes Näherungsverfahren <74> der Zuordnung von Banden helfen, zwischen den "inneren" Schwingungen der MO_6-Oktaeder und den Gitterschwingungen zu entscheiden.

So lassen sich die isolierten MO_6-Oktaeder als ein Verband auffassen, der in das Gitter der A- und B-Ionen eingebettet ist.
Die Zuordnung der Frequenzen wird dadurch erleichtert, daß die Translationen der A-Ionen (T_1, T_3) und der B-Ionen (T_2) von der Bewegung der Oktaedergruppen unabhängig und somit separierbar sind. Bei idealer O_h-Symmetrie der MO_6-Oktaeder gibt die Anwendung der Auswahlregeln <75><76> auf die Rassen von Γ^{tot} folgendes Bild:

	Gitterschwingungen	"innere" Schwingungen
Raman-aktiv	$T_1(T_{2g})$	$\nu_1(A_{1g})$; $\nu_2(E_g)$; $\nu_5(T_{2g})$
IR-aktiv	$T_2(T_{1u})$; $T_3(T_{1u})$	$\nu_3(T_{1u})$; $\nu_4(T_{1u})$

Die Schwingungen $\nu_6(T_{2u})$ und $R_1(T_{1g})$ sind inaktiv, die noch verbleibende T_{1u} ist dem akustischen Zweig zugehörig.
Die Raman-aktive Valenzschwingung ν_2 ist in ihrer Intensität stark vom π-Anteil der (M-O) - Bindung abhängig <71><77>. Nach experimentellen Ergebnissen <74> wird sie gut in Perowskiten mit d^{10}-konfigurierten M-Ionen, wie z.B. Sb^V, Te^{VI} und I^{VII}, beobachtet. Die MO_6-Schwingungsbilder sind in <78> dargestellt.

3. 1. 1 "Innere" Schwingungen des MO_6-Oktaeders

Gitterverzerrungen oder der Einbau von Kationenfehlstellen führen zu Deformationen der MO_6-Oktaeder. Hierbei erfahren entweder alle MO_6-Einheiten gleichartige Symmetrieerniedrigung oder sie zerfallen in zwei oder mehrere Gruppen von unterschiedlich verzerrten Oktaedern. In vielen Fällen können allein durch röntgenographische Untersuchungen Punktgruppe, Lagegruppe und

Faktorgruppe nicht angegeben werden. Jedoch läßt sich mit schwingungsspektroskopischen Methoden erkennen, ob eine oder mehrere Sorten an MO_6-Oktaedern vorliegen. Ebenso kann die Punktsymmetrie O_h, oder eine davon abweichende festgestellt werden.
Nach <74> lassen sich die A_2BMO_6-Perowskite in drei Gruppen einteilen:

(1) in Perowskite mit MO_6-Oktaedern der Punktsymmetrie O_h
(2) in Perowskite mit MO_6-Oktaedern erniedrigter Punktsymmetrie
(3) in Perowskite mit verschiedenen Sorten an MO_6-Oktaedern

Zur Unterscheidung zwischen den einzelnen Gruppen sind die Raman-Spektren besser geeignet als die IR-Spektren. So gehören die ramanaktiven Schwingungen $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(T_{2g})$ und die Gitterschwingung $T_1(T_{2g})$ zu verschiedenen Rassen und verteilen sich über den Frequenzbereich von 100 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1}. Wenn auch noch der Energieunterschied zwischen den beiden Schwingungen gleicher Rasse ν_5 und T_1 genügend groß ist, kann es zu keinem Auftreten von Kopplungen kommen.
Dagegen gehören die IR-aktiven Schwingungen ν_3, ν_4, T_2 und T_3 zur Rasse T_{1u}. Somit kann es zu Kopplungen kommen, wobei diese je nach Lage der Frequenzen verschieden stark sein können. Die frequenzhöchste Schwingung, die ν_3, wird aber stets getrennt beobachtet. Ihr Profil kann daher ebenfalls zur Unterscheidung zwischen den oben erwähnten Gruppen (1) bis (3) herangezogen werden.
Liegen dagegen MO_6-Gruppen erniedrigter Punktsymmetrie vor, so werden Schwingungen entsprechend ihrer Entartung aufgespalten. Dies wird am Beispiel eines quadratisch deformierten Oktaederfeldes $O_h \rightarrow D_{4h}$ und einer trigonalen Deformation von $O_h \rightarrow D_{3d}$ in Tab.2 gezeigt. Auch eine digonale Deformation von $O_h \rightarrow D_{2h}$ ist in dieser Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Aufspaltung der Schwingungsfrequenzen

Frequenz	Symmetrieerniedrigung (Deformation)		
Symmetrie	(quadratische)		(digonale)
O_h	$O_h \rightarrow D_{4h}$		$O_h \rightarrow D_{2h}$
ν_1 : $A_{1g}(R)$	$A_{1g}(R)$		$A_g(R)$
ν_2 : $E_g(R)$	$A_{1g}(R)$	+ $B_{1g}(R)$	$A_g(R)$ + $B_{1g}(R)$
ν_3 : $T_{1u}(IR)$	$A_{2u}(IR)$	+ $E_u(IR)$	$B_{1u}(IR)$ + $B_{2u}(IR)$ + $B_{3u}(IR)$
ν_4 : $T_{1u}(IR)$	$A_{2u}(IR)$	+ $E_u(IR)$	$B_{1u}(IR)$ + $B_{2u}(IR)$ + $B_{3u}(IR)$
ν_5 : $T_{2g}(R)$	$B_{2g}(R)$	+ $E_g(R)$	$A_g(R)$ + $B_{2g}(R)$ + $B_{3g}(R)$
ν_6 : $T_{2u}(-)$	$B_{2u}(-)$	+ $E_u(IR)$	$A_u(-)$ + $B_{2u}(IR)$ + $B_{3u}(IR)$

($O_h \rightarrow D_{3d}$ (trigonale) $\hat{=}$ $O_h \rightarrow D_{4h}$, außer ν_2 : $E_g(R)$)

(R) = Raman-aktiv; (IR) = IR-aktiv; (-) = inaktiv

Die Zugehörigkeit von Perowskiten zu den Gruppen (1) oder (2) geht besonders deutlich aus dem Profil der $\nu_5(T_{2g})$ hervor. Ein weiteres Kriterium hierzu liefert der $T_1(T_{2g})$-Bereich. In Perowskiten der Gruppe (1) muß die T_1 als Singulett erscheinen, während in der Gruppe (2) im allgemeinen eine Aufhebung der Entartung für die $\nu_5(T_{2g})$ mit derjenigen der $T_1(T_{2g})$ parallel geht.
Auch das Alternativverbot muß in der Gruppe (1) befolgt werden, während eine Durchbrechung die Zugehörigkeit zur Gruppe (2) anzeigt.

Zur Unterscheidung zwischen den Perowskiten der Gruppen (1) und (2) mit solchen der Gruppe (3) erweist sich der ν_1-Bereich als besonders geeignet. Im Falle der Gruppen (1) und (2) muß die nicht entartete $\nu_1(A_{1g})$ immer als Singulett erscheinen (vgl. hierzu innerhalb der Tab.1). Somit zeigt das Auftreten mehrerer ramanaktiver Frequenzen im ν_1-Bereich die Gegenwart verschiedener MO_6-Oktaedersorten an und damit die Zugehörigkeit zur Gruppe (3) an. Zum Teil läßt sich dies auch im ν_5-, ν_3- oder im T_1-Bereich erkennen.

3. 1. 2 Gitterschwingungen

Von den Gitterschwingungen sprechen die beiden IR-aktiven $T_2(t_{1u})$ und $T_3(T_{1u})$ empfindlich auf die Besetzung der A- und B-Plätze an, sodaß sie als charakterisierende Frequenzen dienen können.
Die Lage der T_2 ist durch die Besetzung der B-Positionen zu beeinflussen, wobei sie sich bei zunehmender Masse des B-Ions nach niedrigeren Energieen verschiebt. Ebenso hängt sie von der Natur des M-Ions ab, wobei jedoch keine Beziehung zwischen Frequenzverschiebung und Art des M-Ions besteht. Falls z.B. A-Ionen auf B-Positionen, oder B-Ionen auf A-Plätze wandern, kann dieser Platztausch durch das Auftreten entsprechender T_2- bzw. T_3-Schwingungen erkennbar werden. Die Lage der T_3 ist außer durch A-Ionen, auch durch die Besetzung der B-Positionen, wie auch von der Art der M-Ionen zu beeinflussen. Die Lage der Ramanaktiven $T_1(T_{2g})$ hängt von der Besetzung aller Teilgitter ab.

3. 1. 3 Schwingungen in $A_3BI_2O_9$-Perowskiten

Für eine gezielte Bandenzuordnung kann auf das Ergebnis von Kapitel 3.1.2 zurückgegriffen werden. Die Translationen der A- bzw. B-Ionen lassen sich von den "inneren" Schwingungen des I_2O_9-Polyeders deshalb abtrennen, weil sie in Sauerstoffperowskiten charakteristische Banden unterhalb von 300 cm^{-1} besitzen.
Eine Möglichkeit der Deutung eines Spektrums geht von der Betrachtung einer isolierten I_2O_9-Einheit aus. Ihre Lage- und Punktsymmetrie sei D_{3h}. Mit Hilfe des in Tab.2 aufgeführten Korrelationsdiagrammes und der unter <79> aufgeführten Beziehungen, läßt sich eine grobe Schwingungsanalyse angeben.

Im Bereich der "inneren" Schwingungen einer I_2O_9-Gruppe sind somit nach der Faktorgruppenanalyse 13 Raman- und 8 IR-aktive Banden zu erwarten.
Hierbei entfallen je zwei IR-aktive (A_{2u} und E_{1u}) bzw. je drei ramanaktive (A_{1g}, E_{1g} und E_{2g}) Schwingungen auf die endständigen bzw. inneren MO-Valenzen. Die entsprechenden Valenzen sind in Abb.8 zu sehen.
Ebenso sollten die Schwingungen bezüglich R_i nicht unabhängig von Deformationsbewegungen sein, und somit bei niedrigeren Frequenzen erscheinen als die zu R_a gehörenden. Dieser Umstand ist in Abb.9 am Beispiel des $Rb_3KI_2O_9$ (siehe Kapitel 4.3) veranschaulicht.
In den IR-Spektren lassen sich somit die Absorptionsbanden gut trennen; man erkennt die Gebiete für R_a mit ν_a = 700 cm^{-1} und für R_i mit ν_i = 500 - 600 cm^{-1} deutlich. In den Ramanspektren sind sie nicht so klar zu unterscheiden.

Tabelle 2: Korrelationsdiagramm für I_2O_9-Gruppen

"innere" Schwingungen (R_a; R_i)	D_{3h}	D_{6h}
	A_1'(R)	A_{1g}(R) + B_{2u}(-)
	A_2''(IR)	B_{1g}(-) + A_{2u}(IR)
	E'(R/IR)	E_{2g}(R) + E_{1u}(IR)
	E"(R)	E_{1g}(R) + E_{2u}(-)
Deformationen:	2 A_1'(R)	2 A_{1g}(R) + B_{2u}(-)
	A_1''(-)	B_{2g}(-) + A_{1u}(-)
	A_2'(-)	A_{2g}(-) + B_{1u}(-)
	A_2''(IR)	B_{1g}(-) + A_{2u}(IR)
	3 E'(R/IR)	3 E_{2g}(R) + 3 E_{1u}(IR)
	2 E"(R)	2 E_{1g}(R) + 2 E_{2u}(-)
Translationen:	A_1'(R)	A_{1g}(R) + B_{2u}(-)[a]
	4 A_2''(IR)	4 B_{1g}(-) + 4 A_{2u}(IR)[a)b)c)]
	4 E'(R/IR)	4 E_{2g}(R) + 4 E_{1u}(IR)[a)b)c)]
	E"(R)	E_{1g}(R) + E_{2u}(-)[a]
Rotationen:	A_1''(-)	B_{2g}(-) + A_{1u}(-)
	E"(R)	E_{1g}(R) + E_{2u}(-)

Hierbei ist (R) = Raman-aktiv; (IR) = IR-aktiv; (-) = inaktiv; a) sind die Translationen der A-Ionen; b) die der B-Ionen und c) ist ein Translationsgruppe, die in der Lage ist, Translationen bezüglich der Symmetrie ihres Schwerpunktes, der mit der Symmetrie der Gruppe übereinstimmt, durchzuführen.

Abbildung 8: Innere Koordinaten einer I_2O_9-Einheit

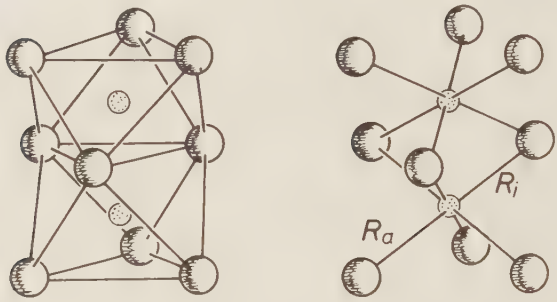
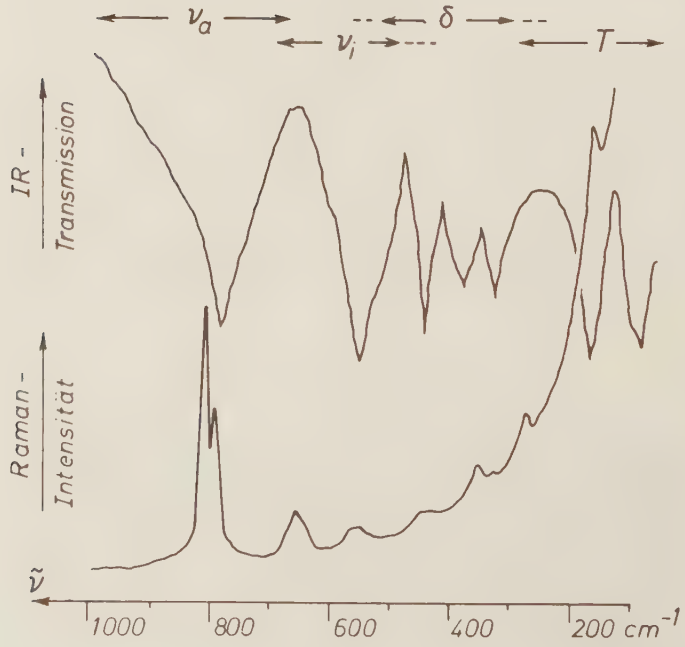


Abbildung 9: Raman- und IR-Spektrum von $Rb_3KI_2O_9$



Unterhalb von 500 cm^{-1} sind sieben ramanaktive (2 A_{1g}, 3 E_{2g} und 2 E_{1g}), sowie vier IR-aktive (A_{2u} und 3 E_{1u}) Deformationsschwingungen zu erwarten. Eine davon (A_{2u}) ist klar im IR-Spektrum im Bereich von 400 - 500 cm^{-1} als scharfe Bande erkennbar, während weitere nicht so ausgeprägt erscheinen. Die entsprechenden Gitterschwingungen zeigen sich unterhalb von 200 cm^{-1}. Hier sollten sechs ramanaktive und acht IR-aktive Translationen gefunden werden, wobei sie aber z.T. in meßtechnisch unzugänglichen Bereichen liegen. Die IR-aktiven Translationen $T(E_{1u})$ und die ramanaktiven $T(E_{2g})$ sind bei ähnlichen Frequenzen zu erwarten. Eine Zuordnung eines Teiles der beobachteten Banden wird versuchsweise unter Kapitel 4.3.4 angegeben.

3. 2 Bestimmung physikalischer Daten

3. 2. 1 Kraftkonstanten

Aus den Frequenzen der "inneren" Schwingungen eines MO_6-Oktaeders können bei Kenntnis seiner Symmetriekoordinaten die Kraftkonstanten berechnet werden. Für ihre Berechnung werden für die Gruppe (1) die ermittelten Meßgrößen und für die Verbindungen der Gruppe (2) bei nichtentarteten Schwingungen Frequenzmittelwerte verwendet.
Die Kraftkonstanten F_{11} bis F_{66} werden mit den unter <80> angegebenen Formelsätzen ermittelt, wobei zur Berechnung der für die Symmetrie O_h inaktiven $\nu_6(T_{2u})$ Näherungsverfahren Verwendung fanden <81>.
Die Gleichungen lauten:

$$F_{11} = \lambda_1 / \mu_O; \qquad F_{22} = \lambda_2 / \mu_O;$$

entkoppelt $$F_{33} = \lambda_3 / (\mu_O + 2 \cdot \mu_M);$$

entkoppelt $$F_{44} = \lambda_4 / (2 \cdot r_{MO}^{-2} (\mu_O + 4 \cdot \mu_M));$$

$$F_{55} = \lambda_5 / (4 \cdot r_{MO}^{-2} (\mu_O));$$

$$F_{66} = \lambda_6 / (2 \cdot r_{MO}^{-2} (\mu_O));$$

Hierbei gilt für die Eigenwerte $\lambda_i = (5{,}89146 \cdot 10^{-7}) \cdot \nu_i^2$; μ_O und μ_M stellen die reziproken Atommassen von Sauerstoff O bzw. des Zentralatomes M dar; r_{MO} entspricht dem (M-O)-Abstand. Die F_{33}(entk.) und die F_{44}(entk.) entsprechen der Entkopplungslösung, die eine mögliche Kopplung der Schwingungen gleicher Rasse nicht berücksichtigt.

Die inverse Matrix der kinetischen Energie **G** und die Kraftkonstantenmatrix **F** sind über $|Det|\ (\mathbf{G}\,\mathbf{F} - \lambda \cdot \mathbf{E}) = 0$ miteinander verknüpft. Für die beiden Eigenwerte $\lambda_3(T_{1u})$ und $\lambda_4(T_{1u})$ besitzen sie die Ordnung N = 2 und enthalten noch die Glieder F_{34} und $G_{34} = -4 \cdot r_{MO}^{-1} \cdot (\mu_M)$. Bezüglich der Vorzeichenwahl sei auf die Bemerkung in <82; Seite 194,*> verwiesen.
Mit den Übertragungsvorschriften aus <83> lassen sich die Energiematrizen $\mathbf{G}(T_{1u})$ und $\mathbf{F}(T_{1u})$ zusammensetzen und nach "dem Verfahren der nächsten

Lösung" <84> behandeln. Als Ausgangsbasis für die Berechnung der Symmetrie-Kraftkonstanten F_{33} und F_{44}, sowie der Valenz-Deformations-Kopplungs-Konstanten F_{34}, wird die Entkopplungslösung F_{33}(entk.) und F_{44}(entk.) verwendet.
Aus den so gewonnenen Symmetriekraftkonstanten F_{11}, F_{22} und F_{33} lassen sich die Valenzkraftkonstanten $\mathbf{f}_{MO}$ (bzw. f_r) und ihre Kopplungsglieder $\mathbf{f}_{MO/MO}$ (bzw. f_{rr}) und $\mathbf{f'}_{MO/MO}$ (bzw. f'_{rr}) berechnen <80>:

$$\mathbf{f}_{MO} = 1/6\ (\ F_{11}(A_{1g}) + 2\ F_{22}(E_g) + 3\ F_{33}(T_{1u})\ );$$

90^o: $$\mathbf{f}_{MO/MO} = 1/6\ (\ F_{11}(A_{1g}) - F_{22}(E_g));$$

180^o: $$\mathbf{f'}_{MO/MO} = \mathbf{f}_{MO} - F_{33}(T_{1u})$$

Der für die Rechnung erforderliche MO-Abstand wird für r_{IO} = 1,85 Å angenommen. Er beeinflußt allein die Kraftkonstanten F_{44}, F_{55} und F_{66} in nennenswerter Weise, während F_{11}, F_{22} und f_{MO} davon unabhängig sind. F_{33} wird geringfügig beeinflußt, da sie über eine schwache Kopplung ($F_{34} \neq 0$) mit F_{44} verbunden ist.

3. 2. 2 (M-O)-Abstände und Bindungsgrade

Aus den nach Kapitel 3.2.1 berechneten Valenzkraftkonstanten $\mathbf{f}_{MO}$ lassen sich MO-Abstände berechnen. Ein hierfür geeigneter Iterationszyclus wird unter <81> mitgeteilt. Der Gang der Rechnung ist im folgenden zusammengefaßt, und geht von einer Abschätzung des Bindungsgrades **N** <85> aus:

$$N = 0{,}57 \cdot \frac{\mathbf{f}_{MO}(N)}{\mathbf{f}_{MO}(1)} + 0{,}43 \cdot \left(\frac{\mathbf{f}_{MO}(N)}{\mathbf{f}_{MO}(1)}\right)^{1/2}$$

Dabei wird $\mathbf{f}_{MO}(N)$ aus der Kraftkonstantenberechnung übernommen, während die Kraftkonstante für eine ideale Einfachbindung $\mathbf{f}_{MO}(1)$ nach folgender Formel berechnet wird:

$$\mathbf{f}_{MO}(1) = 7{,}2 \cdot \frac{Z_M \cdot Z_O}{(n_M \cdot n_O)^3} \quad \text{mdyn/Å}$$

Z_M bzw. Z_O entsprechen der Kernladungszahl; n_M bzw. n_O stellt die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen der Atome M bzw. O dar.
Mit dem so berechneten Bindungsgrad **N** als 1.-te Näherung wird in eine modifizierte JENSOVSKYsche Form der BADGER-Regel <86><87> zur Berechnung des Bindungsabstandes $r_{MO}(N)$ eingegangen:

$$r_{MO}(N) = 4{,}194 \cdot (\ \mathbf{f}_{MO}(N)\ )^{-1/3} + 1{,}477 \cdot \log N - c$$

Hierbei ist c = 1,068 bei d^0- bzw. c = 0,918 bei d^{10}-konfigurierten M-Ionen einzusetzen.

Mit $r_{MO}(1)$ als der Summe der Ionenradien und dem $r_{MO}(N)$ läßt sich als 2.-te Näherung der Bindungsgrad N folgendermaßen bestimmen:

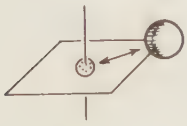
$$N = (f_{MO}(N) \cdot r_{MO}(N)) / (f_{MO}(1) \cdot r_{MO}(1))$$

Die Iteration erfolgt nun durch Einsetzen des zuletzt gewonnenen Bindungsgrades N in die Gleichung zur Berechnung des Bindungsabstandes $r_{MO}(N)$. Dieser führt zur 3.-ten Näherung des Bindungsgrades N. Durch Fortsetzung der Iteration kann eine vorgegebene Genauigkeitsschranke von 10^{-4} Å erreicht werden.

3. 2. 3 Schwingungsamplituden

Die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden kann zur Charakterisierung von Bindungseigenschaften in den MO_6-Polyedern herangezogen werden. Sie lassen sich mit <92><93> darstellen als . . .

(1). . eine Bewegung zwischen dem Zentralatom M und dem Sauerstoff O in Bindungsrichtung, l_{MO}, sowie die dazu senkrechte Komponente $l_{MO\perp}$:



$$l_{MO} = (1/6 \cdot \Sigma_{11} + 1/3 \cdot \Sigma_{22} + 1/2 \cdot \Sigma_{33})^{1/2}$$

$$l_{MO\perp} = (1/8 \cdot \Sigma_{44} + 1/16 \Sigma_{55} + 1/8 \cdot \Sigma_{66})^{1/2}$$

(2). . eine Bewegung der sich im kurzen Abstand befindenden Sauerstoffatome, $l_{O\ldots O}$, sowie deren senkrechte Komponenten:

$$l_{O\ldots O} = (1/3 \cdot \Sigma_{11} + 1/6 \cdot \Sigma_{22} + 1/2 \cdot \Sigma_{33} - 1/2 \cdot \Sigma_{34} + 1/8 \cdot \Sigma_{44} + 1/8 \cdot \Sigma_{55} + 1/8 \cdot \Sigma_{66})^{1/2}$$

$$l_{O\ldots O\perp x} = (1/2 \cdot \Sigma_{22} + 1/2 \cdot \Sigma_{33} - 1/2 \cdot \Sigma_{34} + 1/8 \cdot \Sigma_{44} + 1/8 \cdot \Sigma_{66})^{1/2}$$

$$l_{O\ldots O\perp y} = (1/8 \cdot \Sigma_{55} + 1/2 \cdot \Sigma_{66})^{1/2}$$

(3). . eine Bewegung der sich gegenüberliegenden, in weitem Abstand befindenden Sauerstoffatome, $l_{O\ldots\ldots O}$, und die dazu senkrechte Komponente:

$$l_{O\ldots\ldots O} = (2/3 \cdot \Sigma_{11} + 4/3 \cdot \Sigma_{22})^{1/2}$$

$$l_{O\ldots\ldots O\perp xy} = (1/4 \cdot \Sigma_{55})^{1/2}$$

(2) (3)

Die entsprechenden Schwingungen sind oben dargestellt.

Der Formelsatz für die mittlere quadratische Schwingungsamplituden - Matrix Σ ist:

$$\Sigma = L \cdot \delta \cdot L$$

$$\forall\, i=(1,2,5,6) \quad \Sigma_{ii} = G_{ii} \cdot \delta_i$$

$$\forall\, i=(3,4) \quad \Sigma_{33} = L_{33}^2 \cdot \delta_3 + L_{34}^2 \cdot \delta_4$$

$$\Sigma_{44} = L_{43}^2 \cdot \delta_3 + L_{44}^2 \cdot \delta_4$$

$$\text{sowie} \quad \Sigma_{34} = \Sigma_{43} = L_{33}L_{43} \cdot \delta_3 + L_{34}L_{44} \cdot \delta_4$$

wobei für alle i gilt:

$$\delta_i(\nu_i, T) = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{\nu_i}\right) \cdot \coth\left(\frac{h}{2k \cdot T(K)}\, \nu_i\right)$$

Die Eigenvektormatrix L des quadratisch inversen Eigenwertproblems für ν_3 und ν_4 lautet, nach den Formelsätzen in <88> berechnet:

$$L_{33} = \left(G_{33} - X_{34}^2 \cdot G_{44} \right) / \left(1 - X_{34}^2 \cdot X_{43}^2 \right)^{1/2}$$

$$L_{44} = \left(G_{44} - X_{43}^2 \cdot G_{33} \right) / \left(1 - X_{34}^2 \cdot X_{43}^2 \right)^{1/2}$$

sowie $L_{34} = L_{44} \cdot X_{34}$ und $L_{43} = L_{33} \cdot X_{43}$

mit den Abkürzungen:

$$X_{34} = \left(G_{33}F_{33} + G_{34}F_{34} - \lambda_3 \right) / \left(G_{33}F_{34} + G_{34}F_{44} \right)$$

$$X_{43} = \left(G_{44}F_{44} + G_{34}F_{34} - \lambda_4 \right) / \left(G_{34}F_{33} + G_{44}F_{34} \right)$$

3. 3 Diffuse Reflexionsspektren

In den diffusen Reflexionsspektren der untersuchten Sauerstoffperowskite ist stets der "charge transfer"- Übergang zu erkennen.
Daneben ist für Verbindungen, die Seltene Erden mit unvollständig besetztem **4f**-Niveau enthalten, mit dem Auftreten von (**4f** ⟶ **4f'**) - Übergängen zu rechnen.

3. 3. 1 Charge - Transfer - Spektren

Soll in einem Atom oder Molekül $(MX_6)^{n-}$ die Absorption von Licht einen Elektronenübergang bewirken, so muß sich die räumliche Verteilung der Ladungsdichte ändern.
Diese Änderung kann auf ein Atom beschränkt sein, oder es kann die Ladung von einem Atom zum anderen verschoben werden. Trifft das letztere zu, so heißt dieser Elektronenübergang ein "charge transfer" - Übergang (CT). Es können jedoch mehrere Arten von CT-Prozessen unterschieden werden.

So gibt es Übergänge innerhalb eines Liganden, die gewöhnlich im UV-Bereich des Spektrums liegen. Mit Sauerstoff als Ligand entfallen derartige Übergänge.
Die weiteren Übergänge lassen sich in zwei Klassen einteilen:

Ligand ⟶ Metall (Reduktion)
Metall ⟶ Ligand (Oxidation)

Hierbei dürfen (**M** ⟶ **L**) - Übergänge nur erwartet werden, wenn die Liganden tiefliegende, leere Bahnfunktionen und das Metallion besetzte Orbitale, die höher liegen als die höchsten besetzten Ligandenorbitale, aufweisen.
Im allgemeinen erklärt sich der (**L** ⟶ **M**) - Übergang besser. Er ist energiereicher als viele (**f** ⟶ **f'**) - Übergänge, und tritt gewöhnlich im ultravioletten Bereich des sichtbaren Spektrums auf. Auch sind die beobachteten CT-Übergänge fast ausnahmslos erlaubt, d.h. es sind (g ⟷ u) - Übergänge mit $\Delta S = 0$. Sie besitzen in der Regel hohe Intensitäten.

Da durch röntgenographische Strukturbestimmung für A_2BMO_6 - Perowskite isolierte $(MX_6)^{n-}$- bzw. $(IO_6)^{5-}$-Oktaeder festzustellen sind, läßt sich mit Hilfe der MO-Theorie eine relativ einfache Interpretation angeben.

Die Zentralatome M der untersuchten Verbindungen haben d^0 (z.B. Re^{7+} :$5d^0$)- oder d^{10} (z.B. I^{7+} :$4d^{10}$)-Konfiguration. Wenn man also die (n+1) **s**-, die (n+1) **p**- und die (n) **d**-Orbitale des Metallatomes und für die Liganden die σ-, π - und π^*-Orbitale berücksichtigt, so erhält man das in Abb.10 angegebene MO-Diagramm.

Abbildung 10: MO - Schema eines $(MX_6)^{n-}$-Polyeders

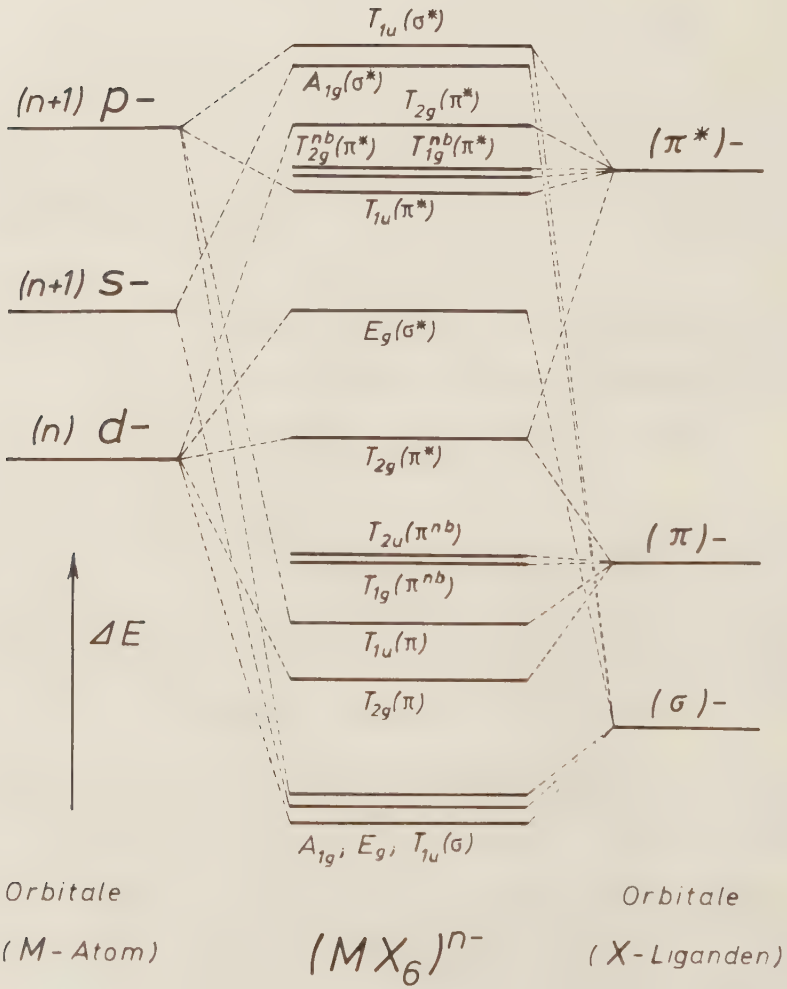
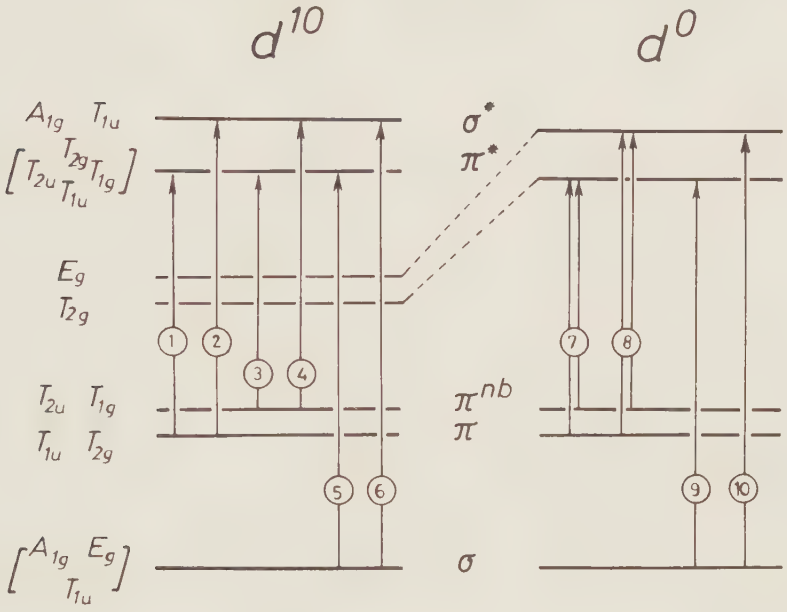
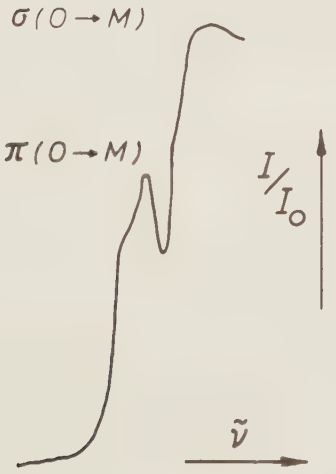


Abbildung 11: MO - Übergänge und einfaches CT-Spektrum





Hierbei ist jedoch die Reihenfolge der bindenden σ-Zustände A_{1g}, E_g und T_{1u} unbekannt. Auch die der antibindenden Zustände braucht nicht bekannt zu sein, da sie energetisch minimal auseinanderliegen.
Da die bindenden oder nicht-bindenden MO's hauptsächlich am Sauerstoff (Liganden) lokalisiert sind, und die höherliegenden Zustände hauptsächlich am Zentralatom, findet hier ein Elektronenübergang vom Ligand zum Metallion statt.

Unter Zugrundelegung des MO-Schemas aus Abb.10 lassen sich für d^{10}-Zustände (Te^{6+}, I^{7+}) des Zentralatomes mehrere paritätserlaubte ($g \leftrightarrow u$) Banden zuordnen. In der Abb.11 ist ein schematisiertes Diagramm mit entsprechenden Übergängen dargestellt. Auch für d^0-konfigurierte Zustände (W^{6+}, Re^{7+}) lassen sich mit Hilfe dieses MO-Schemas paritätserlaubte Übergänge zuordnen. Hierbei verschieben sich die leeren antibindenden Zustände $E_g(\sigma^*)$ und $T_{2g}(\pi^*)$ nach höheren Energien. Dadurch ergibt sich ein ähnliches MO-Schema, wie für d^{10}-Zustände. In Abb.11 ist zur Anschauung daneben ein Reflexionsspektrum eingezeichnet. Hierin erkennt man zwei Gruppen von Übergängen verschiedener Intensität und Energie.
Für die ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge (1), (3) bzw. (7) sollten deutlich erkennbare Übergänge erwartet werden, da die beteiligten π - und π^*-Orbitale, insbesonders die π^{nb}-Orbitale (T_{2u}, T_{1g}), annähernd nicht-bindend sind.
Andererseits erfolgen auch Übergänge ((2), (4) bzw. (8)) von diesen nicht-bindenden π-Orbitalen (π , π^{nb}) zu einem ausgesprochen lockernden σ^*-Niveau, wobei relativ breite Banden geringer Intensität zu erwarten sind. Ihre Halbwertsbreiten betragen 2000 bis 4000 cm^{-1}. Somit dürften die π-Übergänge nicht mehr klar voneinander zu trennen sein.

Für die σ-Übergänge (5), (6) bzw. (9), (10) sind, speziell für die ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Übergänge, Banden zu erwarten, die geringe Halbwertsbreiten und hohe Intensitäten besitzen. Sie erfolgen von einem bindenden in ein ausgesprochen lockerndes σ^*-Niveau, während die ($\sigma \rightarrow \pi^*$)-Übergänge schwach und breit sind, und somit vom ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)-Übergang überdeckt werden.

Hiermit lassen sich die (L $\rightarrow$ M)-charge-transfer-Übergänge in intensive, energiereiche σ-Übergänge und energieärmere π-Übergänge mit geringer Intensität einteilen.

3. 3. 2 (4 $f^n \rightarrow$ 4 $f^{n'}$) - Übergänge

Verbindungen mit unvollständig besetztem 4f-Niveau zeigen neben dem oben erwähnten CT - Übergang auch ($f^n \rightarrow f^{n'}$)-Elektronenübergänge. Diese unterliegen innerhalb des f-Niveaus der SE-Ionen einem Paritäts- und Spinverbot. Es ist für die ($f^n \rightarrow f^{n'}$)-Übergänge stärker wirksam als vergleichsweise für ($d^n \rightarrow d^{n'}$)-Übergänge des 3d-Niveaus, wodurch sie in der Regel weniger intensiv sind.

Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der 4f-Orbitale sind die Ligandenfeldeffekte auf die Termaufspaltung von nur geringem Einfluß, während das Übergangsverbot durch eine Symmetrieerniedrigung aufgeweicht wird. Ein Intensitätszuwachs ist daher mit der Abnahme der Punktsymmetrie in Beziehung zu setzen.

Die Lage und auch die Intensität dieser Übergänge hängen damit stark von der Art des Wirtsgitters ab, wobei bei Perowskiten z.B. die Elektronenkonfiguration des M-Ions, die Lage des CT-Überganges, die Besetzung der B-Positionen, Kationenfehlstellen und noch weitere Parameter ein bestimmende Rolle spielen <130>.

4 Untersuchungen an (I^{7+})-haltigen Perowskiten

4.1 Verbindungen des Typs " A_2 B I O_6 "

Sauerstoffperowskite dieser Zusammensetzung erlauben nach Kapitel 2.1.2 die Stöchiometrien(1 1 3)-IO_6 und (1 2 2)-IO_6. Hierbei wird bei einer Besetzung, zwischen A- und B-Plätzen vorerst nicht unterschieden.

Die Darstellung von ($A_2^I B^{III}$)IO_6-Perowskiten gelang mit den zur Verfügung stehenden Präparationsmethoden aus Kapitel 2.1 nicht.
Dagegen ließen sich die ($A_2^{II} B^I$)IO_6-Perowskite in großer Zahl darstellen. Sie bildeten kristalline Pulver, die eine kubische, rhombische oder monokline Struktur aufweisen. Auch zeigen sie die für eine Kationenordnung zwischen B- und M-Plätzen typischen Überstrukturreflexe.
Befinden sich auf den A- und B-Plätzen Ionen mit vergleichbaren Radien, so ist es möglich, daß ein Platztausch von (A⟷B) stattfindet. Ein solches Paar ist z.B. Ba^{2+} (1,35 Å) und K^+ (1,38 Å).
Ob nun ein Platztausch vorliegt, läßt sich unter Zuhilfenahme von Intensitätsberechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigen. Analysen der einzelnen Verbindungen müssen deren Stöchiometrie bestätigen und helfen ihre Struktur zu klären.

4.1.1 Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen des Typs $A_2^{II} B^I IO_6$ wurden die unter Kapitel 2.1 gezeigten Darstellungsmethoden verwendet. Es sind dies die Jodatmethode (JM), die Trockenmethode (TM) und die Naßmethode (NM).
Verwendete Darstellungsart, Art der Edukte, Reaktionstemperatur und -zeit der homogenen Präparate finden sich in den Tab.3 und 4.
Die in der Literatur aufgeführten Darstellungsmethoden sind für entsprechende Verbindungen ebenfalls versucht worden. Diese Ergebnisse sind in Tab.3 unter "Bemerkungen" zusammengefaßt. Hier ließ sich zeigen, daß eine Fortsetzung der Präparation nach eigenen Vorstellungen oft homogene, gut kristalline Verbindungen ergab.

Die meisten der Verbindungen sind weiß oder leicht gelblich, nachdem sie entweder durch leichtes Erwärmen im O_2-Strom bei 200 °C oder durch kurzzeitiges Erhitzen bei 700 °C von eingeschlossenem Jod gereinigt worden sind. Werden sie nicht gereinigt, so besitzen sie eine rosa bis braune Färbung.

Es wurde festgestellt, daß alle Darstellungsmethoden, die zur Gewinnung eines Präparates mit gleicher Stöchiometrie dienten, ein absolut identisches Endprodukt lieferten. Sie zeigten alle ein gleiches physikalisches Verhalten (Gitterkonstante, Farbe und Analyse). Deshalb wird nun allgemein nur noch das Produkt betrachtet, ohne auf dessen Darstellungsart weiter einzugehen.

Tabelle 3: Vergleich von Darstellungsmethoden " Bemerkungen "

Ba_2LiIO_6	JM: $Ba(NO_3)_2$	4 x 920 °C/8 min	<90>; NM: Li_2CO_3/H_5IO_6-Lösung <26><27> + $Ba(OH)_2$-Lösung ergibt schwach kristallinen Niederschlag; eigene Fortsetzung der Präparation von 2 x 900 °C/5 min bringt ein homogenes, kristallines Pulver.
	Li_2CO_3/HIO_3		
	JM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	6 x 900 °C/8 min	
	$LiNO_3/HIO_3$		
$Ba_2(Li_{1/2}Na_{1/2})IO_6$	JM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	1 x 950 °C/3 min	Nach der 1.-ten Reaktionsperiode noch 2-phasig.
	$LiNO_3$; $NaNO_3$	+ 10 x 900 °C/5 min	
	HIO_3		
Ba_2NaIO_6	JM: $Ba(NO_3)_2$	2 x 900 °C/5 min	<91>; TM: BaO/$NaIO_4$ bei 400 °C getempert.
	$NaIO_3$	+ 1 x 950 °C/8 min	
	JM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	3 x 920 °C/6 min	<91>; NM: $NaIO_4$-Lösung + $Ba(OH)_2$ ergibt amorphen Niederschlag; eigene Fortsetzung der Präparation durch 3 x 920 °C für 6 min zeigt ein homogenes, gut kristallines Produkt.
	$NaNO_3/HIO_3$		
	TM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	3 x 870 °C/3 min	
	$NaIO_4$	+ 1 x 950 °C/5 min	
	TM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	2 x 900 °C/4 min	<90>; NM: Analog <91> + 4 Stunden bei 400 °C getrocknet, ergibt ein Präparat mit Spuren an $Ba_5(IO_6)_2$; eigene Fortsetzung der Präparation durch 4 x 900 °C/6 min zeigt ein homogenes, gut kristallines Pulver.
	$Na_2H_3IO_6$	+ 2 x 950 °C/6 min	
	NM: $Ba(NO_3)_2/H_2O$	23 h 110 °C	
	$NaIO_4/H_2O$	+ 1 x 830 °C/5 min	
Ba_2KIO_6	TM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	1 x 780 °C/2 min	<90>; NM: $Ba(OH)_2$/KOH-Lösung mit H_5IO_6-Lösung ergibt einen gallertartigen, amorphen Niederschlag; 4 Stunden bei 400 °C nachbehandelt, zeigt ein schwach kristallines Pulver, das im IR-Spektrum starke H_2O-Banden aufweißt.
	KIO_4	+ 4 x 800 °C/4 min	
		+ 3 x 850 °C/2 min	
	NM: $Ba(NO_3)_2/H_2O$	18 h 110 °C	Das eigene Produkt (NM) verhält sich ebenso.
	KIO_4/H_2O	+ 1 x 780 °C/2 min	Eigene Fortsetzung der Präparation beider Produkte von 3 x 780 °C für 3 min zeigt starke Verunreinigungen durch $Ba_5(IO_6)_2$.
Ba_2AgIO_6	TM: $Ba(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$	2 x 900 °C/4 min	<91>; NM: Aufschwemmung von Ag_2O in $Ba(OH)_2/H_5IO_6$-Lösung, 12 Stunden gekocht und 4 h bei 90 °C getrocknet, ergibt ein braunes Produkt, welches neben Ba_2AgIO_6 noch schwarzes Ag_3IO_5 <17><18><21> enthält.
	$AgIO_4$ *)		<90>; NM: $AgNO_3/Ba(OH)_2$-Lösung mit H_5IO_6 versehen, ergibt einen amorphen, voluminösen grünlichen Niederschlag, der H_2O-haltig ist; eine Temperaturbehandlung von 10h bei 110 °C ergibt ein braungelbes, $Ba_5(IO_6)_2$-haltiges Produkt.
			Das nach der TM hergestellte Ba_2AgIO_6 ist schwach grünlich gefärbt und wurde keiner O_2-Behandlung unterzogen.

*) Darstellung nach <89>

Tabelle 4: Darstellungsbedingungen

Verbindungen	Edukte	Reaktionsbedingungen
$(BaSr)LiIO_6$	JM: $Ba(NO_3)_2$	1 x 920 °C/4 min
	$Sr(NO_3)_2$	+ 5 x 950 °C/5 min
	$LiNO_3/HIO_3$	
Sr_2LiIO_6	JM: $Sr(NO_3)_2$	3 x 750 °C/8 min
	Li_2CO_3/HIO_3	+ 1 x 900 °C/5 min
	JM: $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	1 x 750 °C/8 min
	$LiNO_3/HIO_3$	+ 4 x 850 °C/6 min
$(SrCa)LiIO_6$	JM: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	1 x 780 °C/8 min
	$Sr(NO_3)_2$	+ 5 x 850 °C/8 min
	Li_2CO_3/HIO_3	
	JM: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	3 x 850 °C/8 min
	$Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	+ 1 x 900 °C/6 min
	$LiOH \cdot H_2O/HIO_3$	
Ca_2LiIO_6	JM: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	1 x 750 °C/8 min
	Li_2CO_3/HIO_3	+ 4 x 800 °C/5 min
Sr_2NaIO_6	JM: $Sr(NO_3)_2$	1 x 760 °C/5 min
	$NaNO_3/HIO_3$	+ 2 x 900 °C/8 min
$(Ba_{2x}Sr_{2-2x})NaIO_6$	JM: $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	1 x 780 °C/7 min
$x = 4/3;\ 2/3$	$Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	+ 4 x 900 °C/8 min
	$NaNO_3/HIO_3$	
Cd_2LiIO_6	JM: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$	1 x 670 °C/3 min
	$LiNO_3/HIO_3$	+ 2 x 620 °C/4 min
Pb_2LiIO_6	JM: $Pb(IO_3)_2/HIO_3$	1 x 700 °C/6 min
	$LiOH \cdot H_2O$	+ 3 x 750 °C/4 min
	TM: $Pb_3H_4(IO_6)_2$ *)	1 x 670 °C/5 min
	$LiOH \cdot H_2O$	+ 3 x 700 °C/3 min
	H_5IO_6	
Pb_2NaIO_6 **)	JM: $Pb(IO_3)_2/HIO_3$	1 x 700 °C/7 min
	$Na_2H_3IO_6$	+ 4 x 750 °C/3 min

*) Darstellung nach <30>

) zu hohe Reaktionstemperaturen, bzw. zu lange -perioden führen durch den Verlust an PbO zu $NaPbIO_6$ (hexagonal: **a = 5,48$_7$ Å und **c** = 8,48$_0$ Å)

Tabelle 5: Darstellungsversuche weiterer Jod-Perowskite

Teil I : Ba_2KIO_6 und Ba_2AgIO_6 nach JM

Teil II : $Sr_2Na_{1-x}K_xIO_6$: (x = 1/5; 1/3; 1) nach JM, TM
$Pb_2Na_{1-x}K_xIO_6$: (x = 1/4; 1) nach JM, TM
$Ca_2Li_{1-x}Na_xIO_6$: (x = 1/6; 1/3; 1) nach JM, TM
$Cd_2Li_{1-x}Na_xIO_6$: (x = 1/2; 1) nach JM,TM

Teil III: $(BaSr)KIO_6$ = $(BaK)SrIO_6$ nach JM, TM
$(BaK)CaIO_6$ nach JM, TM
$(BaCs)CaIO_6$ nach TM mit H_5IO_6
$(SrCa)NaIO_6$ = $(SrNa)CaIO_6$ nach JM, TM
$(SrK)CaIO_6$ nach TM
$(SrNa)MgIO_6$ nach TM

Teil IV : a) Hg_2LiIO_6 nach JM, TM mit H_5IO_6
b) Mg_2LiIO_6 nach JM, TM mit H_5IO_6
Zn_2LiIO_6 nach JM, TM mit H_5IO_6
c) Cu_2NaIO_6 nach NM <94>, TM, JM mit CuCN
Cu_2LiIO_6 nach JM, TM
Ni_2NaIO_6 nach NM <54>, JM
Co_2LiIO_6 nach JM
Co_2KIO_6 <95>

Versuche zur Darstellung der in Tab.5 aufgeführten Verbindungen blieben erfolglos. So gelang bei keinem der dort aufgeführten Präparate die Darstellung nach der Jodatmethode, wobei die Reaktionstemperatur von 500 °C bis 900 °C variiert wurde. Dagegen ließen sich Ba_2KIO_6 und Ba_2AgIO_6 über die Trockenmethode gewinnen.

So zeigten die Gitter des Ca_2LiIO_6 und des Cd_2LiIO_6, siehe Teil II der Tab.5 gegenüber Natrium keine Toleranz und bauten es nicht ein. Es entstanden vorwiegend mehrphasige Produkte.
Ähnliches gilt für Sr_2NaIO_6 für den Einbau von Kalium. Auch Pb_2NaIO_6 zeigte gegenüber K^+-Ionen keine Toleranz. Es bildete sich kein "**Pb_2KIO_6**", sondern bevorzugt die $KPbIO_6$ - Phase (a = $5{,}42_7$ Å; c = $11{,}50_8$ Å).

Versucht wurde hierzu die Jodatmethode mit den Edukten $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, $LiOH \cdot H_2O$, sowie $Pb(IO_3)_2$. Für die Trockenmethode fanden entsprechende Nitrate, sowie $NaIO_4$ und KIO_4 Verwendung.

Um gegebenenfalls einen Platztausch zu erzwingen, wurden Präparate des Teiles III der Tab.5 dargestellt. Auch hier wurden die bei der Trockenmethode schon vorher erwähnten Edukte verwendet. Zusätzlich noch Cs_2CO_3/H_5IO_6 und $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$. In allen Fällen zeigten die inhomogenen Produkte die Phasen des $Ba_5(IO_6)_2$ bzw. des $Sr_5(IO_6)_2$. Es lassen sich auch Phasen erkennen, die sich den Verbindungen $Ba_4Ca\square I_2O_{12}$, $Ba_4Sr\square I_2O_{12}$ und Sr_2NaIO_6 zuordnen lassen. Oftmals zeigten sich auch Scheelit- oder Perowskitphasen, die sich aber nicht homogenisieren ließen.

Nach Tab.5/IVa sollte das dem Ca^{2+} (1,00 Å) ähnliche Hg^{2+} (1,02 Å) auf A-Positionen eingebaut werden.
Hierzu wurde die Jodatmethode mit den Edukten $LiOH \cdot H_2O$, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ und HIO_3 verwendet. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 600 °C und 700 °C. Die Reaktionsdauer betrug 3 - 4 Minuten.
Es ließ sich aber, trotz mehrerer Ansätze röntgenographisch kein homogenes Präparat gewinnen. Vielmehr erwies es sich, daß eine Erhöhung der Temperatur bzw. der Anzahl der Reaktionsperioden die schon entstandene monokline Perowskitphase durch den Verlust an HgO zerstörte.
Die nach zwei Reaktionsperioden von 670 °C/3 min erhaltene inhomogene Verbindung "Hg_2LiIO_6" ließ sich monoklin indizieren. Die gefundenen Gitterkonstanten waren (**a** = $5{,}45_1$ Å; **b** = $5{,}50_6$ Å; **c** = $7{,}89_8$ Å; β = $90{,}3_8$ °).

In Teil IV/b wurde versucht auch kleine Ionen auf die A-Plätze einzubauen, um Perowskitphasen zu erhalten. Es wurden zuerst Mg^{2+} (0,72 Å) und Zn^{2+} (0,74 Å) eingesetzt. Die so erhaltenen Produkte waren aber röntgenographisch nicht zu interpretieren und enthielten keinerlei erkennbare Perowskitphasen.

Es wurde dann versucht Übergangsmetallionen auf A-Plätze einzubauen. Hierzu wurde erst das in der Literatur <94> beschriebene "Cu_2NaIO_6" entsprechend einer Naßmethode hergestellt.
Der dunkelbraune Niederschlag enthielt durch ein IR-Spektrum (Abb.46, S.158) nachweisbares Wasser. Ebenso ist eine starke δ(IOH)-Schwingung bei etwa 1180 cm^{-1} zu erkennen. Dies deutet auf (HIO_6^{4-})- oder $(H_2IO_6^{3-})$-Gruppen hin. Es lassen sich somit folgende Stöchiometrien annehmen:

$$Na\ [Cu_2(OH)(HIO_6)] \times H_2O \quad \text{oder} \quad Na\ [Cu_2(OH)_2(H_2IO_6)] \times H_2O$$

Weitere Untersuchungen zeigten, daß sich dieses Produkt bei 280 °C (3h) unter O_2-Abgabe zu CuO zersetzte. Bei niedrigeren Temperaturen (110 °C) ließ sich nach 38 Stunden eine Gewichtsabnahme von 7,6 % feststellen, wobei jedoch die δ(IOH)-Bande im IR-Spektrum nicht verschwand. Somit befanden sich etwa 2 H_2O im Kristallverband. Röntgenographisch erwies sich dieses Präparat als sehr schlecht kristallin, ließ sich aber mit **a** = 8,15 Å kubisch indizieren.
Eine Oxydationsgradbestimmung lieferte einen Oxydationsgrad von '6,5'. Um auf den vorhandenen Oxydationsgrad von '7' zu kommen, muß die Verbindung noch 1 bis 2 H_2O als $(OH)^-$ bzw. als $(HIO_6)^{4-}$ enthalten. Werden Jodmenge und

Oxydationsgrad simultan bestimmt, so beträgt der Oxydationsgrad '$6{,}9_1$'. Versuche zur Darstellung nach der JM bzw. der TM lieferten ausschließlich schwarzes CuO. Verwendet wurden hierzu CuCN, $NaNO_3/HIO_3$ (JM) und $NaIO_4$ (TM) zur Darstellung von "**Cu_2NaIO_6**". Für "**Cu_2LiIO_6**" wurden $LiNO_3/HIO_3$ (JM) und $LiOH \cdot H_2O/H_5IO_6$ (TM) verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 620 °C bei einer Reaktionszeit von 4 Minuten.

Auch ein "**Ni_2NaIO_6**" ist in der Literatur <54> erwähnt. Hier zeigt sich aber, daß beim genauen Betrachten der Veröffentlichung die obige Stöchiometrie noch 2 H_2O enthält.
Rechnet man die dort angegebenen Analysewerte nach, so findet man statt einem (Na/Ni)-Verhältnis von 1:2 eines von 2:3.

Eine eigene Präparation nach der Naßmethode mit den Edukten $NiCO_3$ und H_5IO_6 und NaOH-Lösung ergab einen dunkelgrünen voluminösen Niederschlag, der sich als röntgenamorph erwies. Das IR-Spektrum zeigt starke H_2O-Banden bei 1600 cm^{-1} und 3400 cm^{-1}. Ferner sind Banden bei 1350 cm^{-1}, 2300 cm^{-1} und bei 1150 cm^{-1} zu finden.
Eine Entwässerung von 18 Stunden bei 110 °C führt zu einer Gewichtsabnahme von 9,2 %, welche auf den Verlust an locker gebundenem Kristallwasser zurückzuführen ist. Im darauffolgenden IR-Spektrum erkennt man jedoch weiterhin die oben erwähnten H_2O-Banden, und auch die δ (IOH)-Schwingung bei 1150 cm^{-1} ist deutlich sichtbar.
Eine höhere Entwässerungstemperatur von 300 °C (4h) führte zur Zersetzung des Präparates.

Auch die Darstellung nach der Jodatmethode mit den Edukten $Ni(IO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ (türkis), $NaNO_3$ mit HIO_3 bei einer Reaktionstemperatur von 650 °C/5 min führt zu dunkelgrünen Pulvern, die sich röntgenographisch nicht indizieren ließen.

Ähnliche Resultate lieferten die Versuche zur Darstellung von "**Co_2LiIO_6**". Für die Jodatmethode wurden die Edukte $LiNO_3$ mit HIO_3 und das purpurfarbene $Co(IO_3)_2$ verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug 600 °C/6 min. Es entstanden braunschwarze Pulver, die röntgenographisch keinerlei Perowskitphasen erkennen ließen.
Das in der Literatur <95> beschriebene Co_2KIO_6 wurde nicht versucht darzustellen.

Für die A_2BIO_6-Verbindungen ist neben (2 2 1)-IO_6 auch die Stöchiometrie (1 1 3)-IO_6 möglich, wobei eventuell auch Perowskitstrukturen erhalten werden könnten. Perjodate dieser Stöchiometrie sind in der Literatur selten zu finden. So stellte MALATESTA <96> die Verbindung $Na_2FeIO_6 \cdot 4\ H_2O$ her. Dabei scheinen in der Veröffentlichung einige Druckfehler vorzuliegen.

Berechnet man die Stöchiometrie aus den dort angegebenen Analysewerten, so erhält man obige Formel, und nicht "Na_2FeIO_5". Es wurden keine Strukturbestimmungen gemacht, und schwingungsspektroskopisch liegen ebenfalls keine Untersuchungen vor. Dagegen wird MALATESTA von LISTER <97> mit nur 3 H_2O zitiert, von DRATOVSKY <69> sogar schon als "H_2FeIO_6".

Für eigene Untersuchungen wurden nach Literaturangaben das oben erwähnte Na_2FeIO_6, zusätzlich aber noch Na_2ScIO_6, sowie Cs_2SEIO_6 (bzw. Cs_2FeIO_6) versucht herzustellen.

Die Darstellung des "**Na_2FeIO_6**" erfolgte über die Naßmethode mit den Edukten $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ und einer H_5IO_6/Na_2CO_3-Lösung (- in <96> wird KIO_4/Na_2CO_3 verwendet -).
Der zuerst entstandende weiße Niederschlag von $Na_3H_2IO_6$ reagierte bei Zugabe von Fe^{3+}-Ionen mit diesen, und es bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und 20 h im Exicator (P_2O_5) getrocknet. Im IR-Spektrum zeigten sich dennoch starke Wasserbanden bei 3400 cm^{-1} und 1600 cm^{-1}. Auch die typische δ(IOH)-Schwingung bei 1180 cm^{-1} war zu erkennen. Im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 300 cm^{-1} waren mehrere starke Banden zu finden.

Wird nun 18 Stunden bei 110 °C getrocknet, so zeigten sich nur noch geringe Spuren an H_2O, jedoch immer noch die δ(IOH)-Schwingung. Dies deutet, wie beim "Cu_2NaIO_6", auf eine Verbindung $Na_2\,[Fe(OH)_2(H_2IO_6)]$ oder eine ähnliche hin.
Höhere Temperaturen (1h bei 380 °C) bildeten schwarzgrüne, glänzende Kristallite, denen sich aber röntgenographisch keine Perowskitphase zuordnen ließ. Auch im IR-Spektrum war keine δ(IOH)-Schwingung mehr vorhanden. Dagegen traten die ν(IO)-bei 670 cm^{-1}, die δ(OIO)- bei 450 cm^{-1}, und eine ν(FeO)-Schwingung bei 500 cm^{-1} deutlich hervor. (- Vergleiche hierzu $ZnFe_2O_4$ in <98>: ν(FeO) liegt hier bei 552 cm^{-1} -).

Die Jodatmethode mit $NaNO_3/HIO_3$ und $Fe(IO_3)_3$ führte bei den Reaktionsbedingungen von (780 °C/6 min + 920 °C/8 min) zu einem dunkelgrünen, schlecht kristallinen Pulver, daß röntgenographisch erkennbar deutliche Mengen an $NaIO_4$ enthielt.

Versucht man die Trockenmethode mit $NaIO_4$, Fe_2O_3 und Na_2CO_3 (versuchsweise auch Na_2O_2) mit den Reaktionsbedingungen von (600 °C/3 min, sowie noch 900 °C/6 min), so erhält man ein geschmolzenes schwarzes Produkt, dessen stärkste Peaks sich rhombisch mit **a** = 6,0$_1$ Å, **b** = 5,7$_5$ Å und **c** = 8,3$_4$ Å indizieren lassen. Deutlich sichtbar sind daneben jedoch $NaIO_4$ - Reflexe. Eine weiterführende Präparation bei 900 °C/6 min erbrachte durch Na_2O-Verluste undefinierte Zersetzungsprodukte.

Die Darstellungsversuche von "**Na_2ScIO_6**" nach der Jodatmethode mit $NaNO_3$, HIO_3 und $Sc(IO_3)_3$ führten nach 4 x 900 °C/3 min zu gelbbraunen Pulvern, deren große Anzahl an Röntgeninterferenzen sich nicht indizieren ließen. Deutlich erkennbar war aber auch hier die Scheelitphase des $NaIO_4$.

Versuche zur Darstellung von "**Cs_2SEIO_6**" (bzw. des "**Cs_2FeIO_6**") nach der Naßmethode mit den Edukten SE_2O_3 (bzw. Fe_2O_3), H_5IO_6 und Cs_2CO_3, schlugen fehl, da sich die Oxide weder in der wässrigen Lösung der H_5IO_6 lösten, noch in einer Cs-Perjodat-Lösung. Die Verwendung von löslichen Nitraten brächte unerwünschte Fremdionen (NO_3^-) in die wässrige Lösung ein, und wurde deshalb nicht versucht. Ebenso zeigten Reaktionen nach der Jodatmethode bei 400 °C/3 min mit den Edukten Cs_2CO_3/HIO_3 und M^{III}-Oxiden (bzw. M^{III}-Nitraten) durch weiße Dämpfe das Entweichen von Cs-Oxiden an. Auf eine weitere Präparation wurde daher verzichtet.

Eine zweite, dem Na_2FeIO_6 ähnliche Verbindung ist **$LiKFeIO_6$**, sie findet sich in <51>. Die dort angegebenen Analysen zeigen recht gute Werte. Es ist aber hier keine Strukturbestimmung gemacht worden. Erst SIEBERT <36> stellte diese Verbindung noch einmal her, und untersuchte sie IR-schwingungsspektroskopisch.

Eigene Versuche nach einer Naßmethode analog <51> mit den Edukten $FeCl_3$, KIO_4, KOH und LiCl lieferten unter gleichen Reaktionsbedingungen stets gelbbraune Niederschläge. Diese zeigten aber deutliche Unterschiede in ihrem Li^+-Gehalt. Die mit der AES-Methode (Kapitel 6.4.1) bestimmten Mengen an Lithium lassen jedoch Stöchiometrien von $(LiK)FeIO_6$ bis $(Li_{1/3}K_{2/3})FeIO_6$ zu. Alle Verbindungen erwiesen sich als röntgenamorph, und zeigten schwingungsspektroskopisch nur geringe Mengen an H_2O. Auch eine δ(IOH)-Schwingung war nicht ersichtlich.
Die IR-Spektren zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen von $KPbIO_6$.

	ν(IO)	ν(MeO)	δ(OIO)
$KPbIO_6$	652 s	518 s	400 b
$LiKFeIO_6$	681 s	500 s	432 m...330 b

Verwendete man die Trockenmethode zur Darstellung von $LiKFeIO_6$ mit den Edukten KIO_4, Fe_2O_3 und $LiOH \cdot H_2O$, so ergab eine Reaktionsperiode von 8 x 850 °C/2 min ein in der Hitze schwarzes, bei 25 °C rotes Pulver, das jedoch große Anteile an KIO_4 enthielt. Bei 900 °C/5 min begann das Produkt zu schmelzen, und hatte dann bei Zimmertemperatur wiederum eine rötliche Farbe. Im Röntgendiagramm zeigten sich nur sehr wenige Reflexe. Die drei stärksten Peaks lagen bei 2ϑ = 25,2° (90), bei 35,9° (45) und bei 42,4° (20 relative Einheiten).

4. 1. 2 Analysen, Dichten und Oxydationsgrad

Die unter Kapitel 4.1.1 gewonnenen, homogenen Präparate konnten durch Elementaranalysen in ihrer Stöchiometrie bestätigt werden. Hierzu wurden die unter Kapitel 6.4 aufgeführten Analysemethoden benutzt, wobei sich die Alkali-Metalle Lithium und Natrium, sowie die Erdalkali-Metalle Calcium und Strontium nach der AES - Methode bestimmen ließen. Barium, Blei, Cadmium und Silber wurden, wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben, gravimetrisch erfaßt.

Alle Elementaranalysen, sowie die potentiometrische Bestimmung der Jodmenge (nach Kapitel 6.4.3), zeigten eine gute Übereinstimmung mit den für die entsprechende Stöchiometrie erwarteten Werten. Sie sind in Tab.6 aufgeführt.

Tabelle 6: Analysenwerte

	A-Ionen		B-Ionen[f]		Jod-Analyse		Dichte[b]	
	exp. in %	theor. %	exp. in %	theor. %	exp. in %	theor. %	exp. in g/cm³	ber.
Ba_2LiIO_6	$54,3_8$	54,44	$1,2_3$	1,37	$25,1_3$	25,15	$5,9_1$	$6,09_6$
$Ba_2(Li_{1/2}Na_{1/2})IO_6$	$53,6_3$	53,59	Li:0,56 Na:2,11	0,68 2,24	$24,8_3$	24,76	$5,9_4$	$6,03_4$
Ba_2NaIO_6	$52,6_7$	52,78	$4,3_7$	4,42	$24,3_5$	24,38	$5,8_0$	$5,96_8$
Ba_2KIO_6	$51,0_9$	51,18	-	7,28	$23,5_1$	23,65	$5,5_9$	$5,60_2$
Ba_2AgIO_6	$45,0_0$	45,37	$17,5_0$	17,82[g]	$20,5_6$	20,96	$6,5_2$	$6,65_3$
$Ba_{4/3}Sr_{2/3}NaIO_6$	Ba:37,02 Sr: -	37,57 11,98 [f]	$4,3_9$	4,72	$26,1_3$	26,04	$5,5_2$	$5,67_8$
$Ba_{2/3}Sr_{4/3}NaIO_6$	Ba:20,28 Sr:26,42	20,26 25,72 [f]	$5,0_9$	5,06	$28,0_5$	27,94	$5,3_9$	$5,46_6$
Sr_2LiIO_6	$42,6_1$	43,26	$1,5_7$	1,71	$31,1_9$	31,33	$5,3_3$	$5,42_3$
Sr_2NaIO_6	$41,3_8$	41,61	$5,3_6$	5,46	$30,0_6$	30,13	$5,0_9$	$5,16_0$
Ca_2LiIO_6	$25,7_2$	25,86	$2,3_9$	2,24	$41,1_1$	40,94	$4,1_9$	$4,38_3$
Pb_2LiIO_6	$64,0_0$	64,32	$0,7_0$	1,08	$19,6_1$	19,70	$8,2_2$	$8,30_9$
Pb_2NaIO_6	$62,9_9$	62,76	$2,9_7$	3,48	$19,2_8$	19,22	$7,7_2$	$7,83_5$
Cd_2LiIO_6	$49,5_9$	49,45	$1,5_0$	1,53	$27,8_2$	27,91	$6,4_2$	$6,53_3$

b) Berechnet mit Hilfe von Kapitel 4.1.3 und 6.4.6

f) Flammenspektroskopisch (AES), Kapitel 6.4.1

g) Gravimetrische Bestimmung nach Kapitel 6.4.2

Ebenso brachte die Oxydationsgradbestimmung des Jodes stets Werte zwischen '$6,9_6$' und '$7,0_3$', welche dem theoretischen Wert von '7,00' sehr nahe kommen. Die einzelnen experimentell ermittelten Werte sind nicht extra aufgeführt.
Die Bestimmung der Dichte nach Kapitel 6.4.6 hat einen experimentellen Fehler von - 1 % bis - 3 %. Die so ermittelten Dichtewerte liegen alle innerhalb dieser Fehlerschranke.

Tabelle 7: Indizierung der Verbindung Ba_2LiIO_6

Zählrohraufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung R.G.: Fm3m
c = $8,19_2$ Å (Ideale Lagen; B=0)

2ϑ	($\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3}$) gef.	ber.	K_α	h	k	l	I_c	I_o
18,75	26,53	26,57	—	1	1	1	261	312
21,68	35,37	35,42	—	2	0	0	82	74
30,86	70,79	70,84	—	2	2	0	1000	1008
36,34	97,24	97,25	1	3	1	1	146	132
36,43	97,71	97,74	2					
38,02	106,10	106,10	1	2	2	2	155	159
38,14	106,74	106,62	2					
44,18	141,42	146,46	1	4	0	0	338	332
44,29	142,09	142,17	2					
48,39	167,80	167,99	1	3	3	1	64	47
48,52	168,88	168,82	2					
49,72	176,74	176,83	1	4	2	0	43	48
49,88	177,80	177,71	2					
54,86	212,21	212,19	1	4	2	2	401	405
55,01	213,28	213,25	2					
58,50	238,75	238,72	1	5	1	1	36	63
58,66	239,99	239,90	2	3	3	3	12	
64,27	282,93	282,92	1	4	4	0	206	191
64,44	284,27	284,33	2					
67,62	309,62	309,45	1	5	3	1	47	61
67,80	311,08	310,99	2					
68,70	318,37	318,29	1	4	4	2	18	19
68,88	319,84	319,87	2	6	0	0	4	
72,98	353,64	353,65	1	6	2	0	176	172
73,19	355,40	355,41	2					
76,16	380,04	380,18	1	5	3	3	17	15
76,34	381,92	382,07	2					
77,11	388,46	389,02	1	6	2	2	45	33
77,40	390,93	390,95	2					
81,30	424,37	424,38	1	4	4	4	69	61
81,56	426,61	426,50	2					
84,38	451,03	450,91	1	5	5	1	13	24
84,64	453,29	453,15	2	7	1	1	13	
85,30	459,03	459,75	1	6	4	0	11	5
85,65	461,99	462,04	2					
89,44	495,10	495,11	1	6	4	2	223	219
89,72	497,55	497,58	2					

4. 1. 3 Röntgenographische Daten

Die nach Kapitel 6.2 durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen ergaben die in Tab.8 aufgeführten Gitterkonstanten. In der gleichen Zusammenstellung befinden sich auch die bereits publizierten Werte.
Die Zählrohraufnahmen zeigten die Linienmuster von Perowskiten mit kubischer, rhombischer und monokliner Struktur, und lassen bereits bei Winkeln von $2\vartheta > 35^{\circ}$ eine (α_1, α_2) Aufspaltung erkennen. In den Tab.7 und 9 sind eine kubische und eine monokline Indizierung aufgeführt.

Die Abb.12 und 13 zeigen die Zellvolumina der $A_2^{II}B^{I}IO_6$-Perowskite in Abhängigkeit von Ionenradien.
So hängen, wie die Abb.12 zeigt, die Zellvolumina linear von der dritten Potenz der B^{I}-Ionenradien <99> für die Koordinationszahl 'VI' ab. Dies ist deutlich für die $Ba_2B^{I}IO_6$ - Reihe zu sehen. Interessant erscheint auch die Abhängigkeit der Zellvolumina von den A-Ionenradien. In Abb.13 ist sie als Funktion von r_A^3 <99> für die Koordinationszahl 'XII' dargestellt. Auch hier ist für die Reihen $A_2^{II}NaIO_6$ und $A_2^{II}LiIO_6$ eine Linearität festzustellen, wobei sich auch die Blei- und Cadmium-haltigen Verbindungen gut einpassen.

Tabelle 8: Gitterkonstanten

Verbindungen	Literatur	Zellparameter in Å			
		c	b	a	β
Ba_2LiIO_6	(<90>: 8,18)	$8,19_2$			
$Ba_2(Li_{1/2}Na_{1/2})IO_6$		$8,26_9$			
Ba_2NaIO_6	(<91>: 8,33)	$8,33_6$			
$Ba_{4/3}Sr_{2/3}NaIO_6$		$8,29_2$			
$Ba_{2/3}Sr_{4/3}NaIO_6$		$8,20_3$			
Sr_2NaIO_6		$8,14_3$	$5,77_8$	$5,76_0$	
Sr_2LiIO_6		$7,90_6$	$5,61_2$	$5,59_1$	
Ca_2LiIO_6		$7,69_1$	$5,60_0$	$5,45_4$	$90,46^{\circ}$
Ba_2KIO_6	(<90>: 8,49!)	$8,60_1$			
Ba_2AgIO_6	(<91>: 8,46)	$8,45_5$			
Pb_2LiIO_6		$8,01_6$			
Pb_2NaIO_6		$8,24_2$	$5,90_5$	$5,75_0$	$90,27^{\circ}$
Cd_2LiIO_6		$7,85_3$	$5,48_9$	$5,36_2$	$90,60^{\circ}$
Hg_2LiIO_6	(inhomogen)	$7,89_8$	$5,50_6$	$5,45_1$	$90,38^{\circ}$
$(BaSr)LiIO_6$	(inhomogen)	$8,05_1$			

Abbildung 12: Gitterkonstanten von $A_2B^{I}IO_6$-Perowskiten

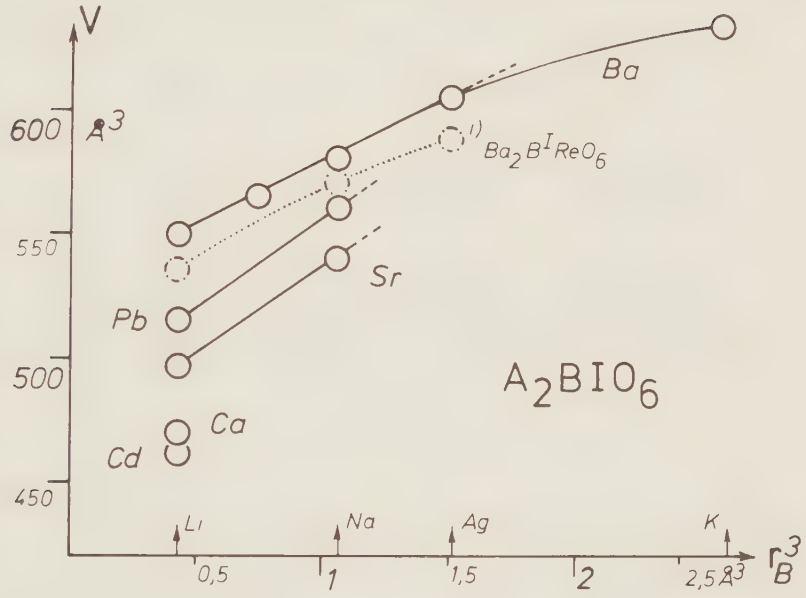
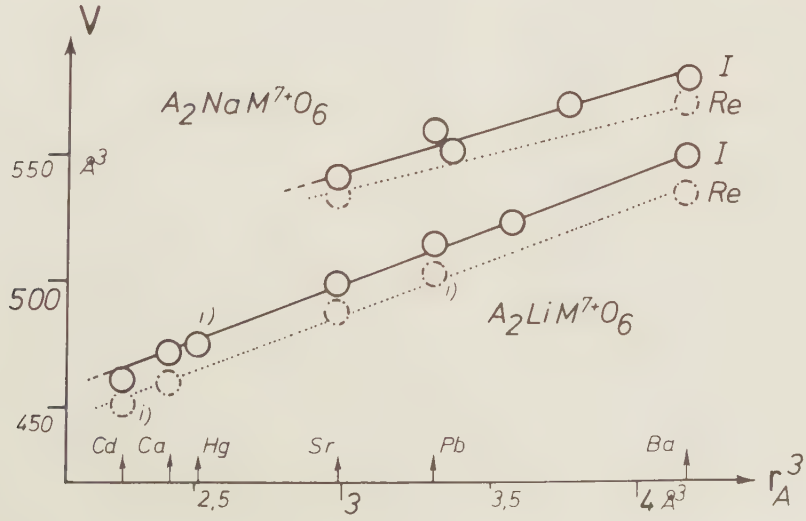


Abbildung 13: Gitterkonstanten $A_2(Li/Na)M^{7+}O_6$



Werden die Zellparameter von $A_2^{II}LiIO_6$ einzeln gegenüber r_A aufgetragen, so ergibt sich nur für die Gitterkonstante **a** eine Linearität.

Zu erwähnen ist noch, daß sich aus folgenden Systemen reine Mischkristall-Reihen, ohne Mischungslücken, erzeugen lassen. In den Tab.6 und 8 sind nur einzelne Vertreter aufgeführt.

Mischkristallreihen:

$Ba_2Na_{1-x}Li_xIO_6$; $(Ba_{2x}Sr_{2-2x})\ B^I\ IO_6$ (mit B^I = Li, Na);
$Sr_2Na_{1-x}Li_xIO_6$; $(Sr_{2x}Ca_{2-2x})\ Li\ IO_6$

Mischkristalle zwischen den Reihen A_2NaIO_6 bzw. A_2LiIO_6 mit entsprechenden Blei-Perowskiten lassen sich wegen der Bildung von z.B. $BaPbO_3$ <100>, ggf. auch Ba_2PbO_4 nicht darstellen.
Ebenso bilden Cd_2LiIO_6 und Ca_2LiIO_6 keine homogenen Mischkristalle, sondern immer mehrphasige Produkte.

Tabelle 9: Indizierung der Verbindung Cd_2LiIO_6

Zählrohraufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung ($\lambda^2/4$ = 0,59427 Å)
a = 5,36$_2$ Å; **b** = 5,48$_9$ Å; **c** = 7,85$_3$ Å;
β = 90,6$_0$°

R.G.: **P2**
ideale, verfeinerte Lagen

2ϑ	($\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3}$) gef.	ber.	h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o
11,35	9,8	9,6	0	0	1	-	58	38	58
-	-	19,7	0	1	0	-	-	-	-
-	-	20,7	1	0	0	-		-	
19,66	29,1	29,4	0	1	1	472		508	
20,00	30,2	30,0	1	0	-1	230	1043	247	1037
20,24	30,9	30,6	1	0	1	225		242	
22,68	38,7	38,6	0	0	2	48	62	43	62
23,14	40,2	40,4	1	1	0	91	133	97	132
25,85	50,0	49,7	1	1	-1	-	34	11	34
		50,3	1	1	1	-		11	
-	-	58,3	0	1	2	-		-	
27,95	58,3	58,6	1	0	-2	-	-	-	-
-	-	59,8	1	0	2	-		-	
32,53	78,4	78,4	1	1	-2	1000		1000	
		78,9	0	2	0	495	2470	511	2456
32,78	79,6	79,5	1	1	2	980		979	
33,42	82,6	82,7	2	0	0	465	456	478	454
-	-	86,7	0	0	3	-		22	
34,65	88,7	88,5	0	2	1	-		5	
-	-	91,7	2	0	-1	-	42	2	42
-	-	92,9	2	0	1	-		2	
36,77	99,5	99,6	1	2	0	-		-	
37,35	102,5	102,4	2	1	0	-		-	

Tabelle 9: (1.Fortsetzung) Indizierung der Verbindung Cd_2LiIO_6

2ϑ	$(\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3})$ gef.	ber.	h	k	l	ideale, verfeinerte Lagen I_c	I_o	I_c	I_o
38,15	106,8	106,5	0	1	3	87		88	
		106,5	1	0	-3	43		44	
-	-	108,3	1	0	3	42		43	
38,48	108,6	108,9	1	2	-1	84	490	85	488
-	-	109,9	1	2	1	83		84	
39,03	111,6	111,5	2	1	-1	81		82	
-	-	112,6	2	1	1	80		80	
40,16	117,9	117,4	0	2	2	205		194	
40,51	119,8	120,1	2	0	-2	99		93	
41,06	122,9	122,4	2	0	2	96	460	90	458
41,55	125,8	126,2	1	1	-3	-		25	
42,00	128,4	128,0	1	1	3	-		24	
-	-	137,5	1	2	-2	-		-	
-	-	138,7	1	2	2	-	-	-	-
-	-	139,8	2	1	-2	-		-	
-	-	142,1	2	1	2	-		-	
46,18	153,8	154,2	0	0	4	352	302	310	300
47,38	161,4	161,6	2	2	0	651	616	627	613
48,19	166,7	165,6	0	2	3	-		16	
		167,7	2	0	-3	-		8	
-	-	170,6	2	2	-1	-		2	
48,95	171,6	171,2	2	0	3	-		7	
-	-	171,8	2	2	1	-	41	2	41
-	-	173,7	1	0	-4	-		-	
-	-	173,9	0	1	4	-		-	
-	-	176,1	1	0	4	-		-	
-	-	177,5	0	3	0	-		-	
51,08	185,9	185,4	1	2	-3	37		35	
		186,1	3	0	0	-		-	
-	-	187,2	0	3	1	37	214	35	213
-	-	187,2	1	2	3	37		35	
51,46	188,5	187,4	2	1	-3	37		34	
		190,9	2	1	3	36		33	
52,33	194,4	193,4	1	1	-4	12		6	
		194,8	3	0	-1	17		16	
52,59	196,2	195,8	1	1	4	12		5	
		196,6	3	0	1	17		16	
52,98	198,9	198,2	1	3	0	11	52	12	52
		199,0	2	2	-2	11		9	
-	-	201,3	2	2	2	11		9	
54,03	206,3	205,8	3	1	0	11		10	
-	-	207,5	1	3	-1	-		1	
-	-	208,1	1	3	1	-		1	
-	-	214,5	3	1	-1	-		1	
55,36	215,7	216,1	0	3	2	-	-	-	16
		216,3	3	1	1	-		1	

Tabelle 9: (2.Fortsetzung) Indizierung der Verbindung Cd_2LiIO_6

2ϑ	$(\sin^2\vartheta \cdot 10^{-3})$ gef.	ber.	h	k	l	ideale I_c	ideale I_o	verfeinerte I_c	verfeinerte I_o
-	-	222,8	3	0	-2	-		-	
-	-	226,4	3	0	2	-		-	
57,72	232,9	233,1	0	2	4	94		155	
		234,5	2	0	-4	96		77	
-	-	236,2	1	3	-2	190		166	
58,50	238,7	237,3	1	3	2	188	936	165	931
		239,3	2	0	4	93		74	
-	-	240,9	0	0	5	-		10	
		242,6	3	1	-2	182		158	
59,44	245,8	246,1	3	1	2	177		154	
		246,6	2	2	-3	-		7	
-	-	250,1	2	2	3	-		7	
-	-	252,6	1	2	-4	-		-	
-	-	254,3	2	1	-4	-		-	
-	-	255,0	1	2	4	-	-	-	-
-	-	259,0	2	1	4	-		-	
-	-	260,1	1	0	-5	11		10	
-	-	260,2	2	3	0	-		-	
61,55	261,8	260,7	0	1	5	21		19	
		263,1	1	0	5	11		9	
-	-	264,3	0	3	3	21		18	
-	-	264,9	3	2	0	-		-	
		269,3	2	3	-1	20	108	18	107
62,50	269,1	270,1	3	0	-3	10		9	
		270,4	2	3	1	20		18	
		273,7	3	2	-1	20		17	
63,18	274,4	275,5	3	0	3	10		8	
		275,5	3	2	1	19		17	
-	-	279,9	1	1	-5	-		15	
64,39	283,9	282,8	1	1	5	-		15	
		284,0	1	3	-3	-		6	
-	-	285,8	1	3	3	-	56	6	56
-	-	289,9	3	1	-3	-		5	
-	-	295,2	3	1	3	-		5	
-	-	297,6	2	3	-2	-		-	
-	-	299,9	2	3	2	-		-	
-	-	301,7	3	2	-2	-	-	-	-
-	-	305,3	3	2	2	-		-	
68,05	313,1	313,4	2	2	-4	201		154	
-	-	315,6	0	4	0	99		84	
68,77	318,9	318,2	2	2	4	195	381	150	379
		319,8	0	2	5	-		12	
-	-	320,7	2	0	-5	-		6	

4. 1. 4 Intensitätsberechnungen

Intensitätsberechnungen wurden an zahlreichen, in Tab.10 zusammengefaßten $A_2^{II}B^{I}IO_6$ - Perowskiten durchgeführt. Für diese Berechnungen lagen die in Kapitel 2.3 aufgeführten Raumgruppen zu Grunde. Die Intensitäten wurden aus Pulverdaten gewonnen und nach Kapitel 6.3 verwendet.
Es fanden alle berechneten I_c, sowie die beobachteten Reflexe I_o bis $2\vartheta = 70^o$ Verwendung.

Tabelle 10: Übersicht der berechneten R'-Werte

Verbindung	R.G.:	R'(ÜS)	R'	Verfeinerung des R' - Wertes
	(Ideale Lagen und B = 0)			(siehe Text)
Ba_2LiIO_6	(Fm3m)	$16,4_2$ %	$6,0_5$ %	-
Ba_2NaIO_6	(Fm3m)	$17,7_7$ %	$6,8_6$ %	-
Ba_2KIO_6	(Fm3m)	$9,7_8$ %	$8,8_9$ %	$5,3_6$ %
Ba_2AgIO_6	(Fm3m)	-	$7,9_9$ %	-
Sr_2LiIO_6	(Pmmm)	-	$7,2_0$ %	$6,6_3$ %
Sr_2NaIO_6	(Pmmm)	-	$8,1_4$ %	$5,3_1$ %
Ca_2LiIO_6	(P2)	-	$19,8_6$ %	$5,8_9$ %
Pb_2LiIO_6	(Fm3m)	$15,4_7$ %	$6,1_1$ %	-
Pb_2NaIO_6	(P2)	-	$27,7_6$ %	$4,5_1$ %
Cd_2LiIO_6	(P2)	-	$12,2_7$ %	$5,9_5$ %

Zur Verfeinerung eines R'-Wertes standen als Parameter ein etwaiger Platztausch (A⟷B), die Einführung eines Temperaturfaktors B, sowie eine Auslenkung der Kationen aus ihren idealen Positionen zur Verfügung. Auf eine Verfeinerung der Sauerstoffparameter wurde dagegen wegen deren geringen Streuungsbeitrages verzichtet.

Bei den kubischen Verbindungen (R.G.: Fm3m) erhielten die Atome vorerst den Temperaturfaktor B = 0. Eine Erhöhung auf B = 1 ergab hier keine Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktors R'.
Damit kann für diese Verbindungsklasse nur noch ein Platztausch (A⟷B) eine Erniedrigung des R' - Wertes erbringen.

Für Ba_2LiIO_6 bzw. Ba_2NaIO_6 ergibt jedoch bereits die Annahme eines geringfügigen Platztausches von nur 0,06 Atomen eine Verschlechterung des R' -Faktors auf $9,3_5$ % bzw. $9,4_3$ %, weshalb dieser für beide Verbindungen auszuschließen ist.

Werden dagegen für Ba_2KIO_6 Rechnungen für einen Platztausch bis zum Grenzwert $(BaK)BaIO_6$ durchgeführt, so durchläuft der R' - Wert bei $(Ba_{1,9}K_{0,1})(Ba_{0,1}K_{0,9})IO_6$ ein Minimum von 5,3$_6$ %, um bei vollständigem Platztausch auf über 24 % anzuwachsen. In Tab.12 sind die Daten für die einzelnen R'-Werte enthalten.

Bei den Verbindungen Ba_2AgIO_6 und Pb_2LiIO_6 unterblieb wegen des guten R' -Wertes eine Verfeinerung.

In der Tab.11 sind für die R.G.: Fm3m einige Beispiele der R'-Wertberechnung aufgeführt, wobei die I_c- und I_o-Werte nur ganzzahlig dargestellt werden.

Tabelle 11: I_c/I_o - Werte kubischer A_2BIO_6-Perowskite

(R.G.: Fm3m und B = O)

Verbindung:			Ba_2NaIO_6		Pb_2LiIO_6		Ba_2KIO_6*)				Ba_2AgIO_6	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
1	1	1	164	220	145	199	98	86	79	83	2	14
2	0	0	46	48	238	226	24	14	12	14	3	6
2	2	0	1000	995	1000	1001	1000	1037	1000	1005	1000	984
3	1	1	92	92	80	90	58	49	47	47	1	7
2	2	2	117	120	205	203	92	83	76	80	26	39
4	0	0	332	321	297	293	328	341	328	331	303	273
3	3	1	41	26	35	49	27	23	22	22	-	-
4	2	0	26	23	120	124	16	8	9	8	-	-
4	2	2	402	406	407	394	403	419	403	406	401	416
5	1	1	24	> 45	20	> 30	16	> 15	13	> 14	-	> -
3	3	3	8		7		5		4		-	
4	4	0	202	184	185	170	202	224	202	217	187	162
5	3	1	31	39	26	20	21	13	17	13	-	-
4	4	2	11	> 11	49	> 49	7	> -	4	> -	-	> -
6	0	0	3		12		2		1		-	
6	2	0	175	180	179	165	175	153	175	145	174	212
5	3	3	11	11	9	-	8	6	6	6	-	-
6	2	2	35	22	69	58	27	23	21	22	6	13
4	4	4	67	56	64	68	67	97	67	94	62	51
5	5	1	9	> 20	7	> 20	6	> 19	5	> 19	-	> -
7	1	1	9		7		6		5		-	
6	4	0	7	3	29	23	5	-	3	-	-	-
6	4	2	216	203	231	201	212	197	212	182	212	200
		R' =	6,0$_5$ %		6,1$_1$ %		8,8$_9$ %		5,3$_6$ %		7,9$_9$ %	
		R'(ÜS) =	16,4$_2$ %		15,4$_7$ %		9,7$_8$ %		9,1$_7$ %		-	

*) Verfeinerung siehe Text

Als ein Maß für die Kationenordnung zwischen den B- und M-Ionen lassen sich die allein aus den Intensitäten der Überstrukturreflexe - mit (h, k, l) alle ungerade - ermittelten R'(ÜS)-Werte betrachten (vgl. Kapitel 2.3). Diese R'(ÜS)-Faktoren sind in die Tab.11 miteingetragen.

Für die rhombische Verbindung Sr_2LiIO_6 (R.G.: Pmmm) konnte durch Verschieben der Sr-Atome nach z = 0,260 (siehe Kapitel 2.3) eine geringe Verbesserung des R'-Faktors erreicht werden ($6,6_3$ %).
Auch für Sr_2NaIO_6 konnte eine Verbesserung von R' um 3 % erzielt werden, wenn die A-Atome aus ihren idealen Lagen bis nach z = 0,265 (Tab.12) verschoben wurden. Hierbei wurden nur die z-Parameter variiert. Die B- und I-Atome behielten ihre idealen Lagen bei.
Obwohl Sr^{2+} und Na^+ ähnliche Ionenradien besitzen, erbrachte ein geringer Platztausch von 0,04 Atomen einen R' - Wert von $10,2_4$ %.

Wie Tab.12 zeigt, durchläuft auch der R'-Wert des monoklinen Cd_2LiIO_6 ein Minimum bei alleiniger Variation des z-Parameters der A-Atome. Dieses läßt sich dann durch ein nachträgliches Einführen eines Temperaturfaktors von B = 1,0 für alle Atome noch verringern. Man erhält einen Zuverlässigkeitsfaktor von $5,9_5$ %.
Eine Aufstellung der gefundenen und berechneten Intensitäten findet sich in Tab.9 in Kapitel 4.1.4 (S.57).

Tabelle 12: Verfeinerung des R' - Wertes

1) durch Platztausch (p)
$(Ba_{2-p}K_p)(Ba_pK_{1-p})IO_6$: (R.G.: Fm3m)

p =	0,00	0,06	0,10	0,14	0,20	0,40 . . .	1,00
R'=	$8,8_9$	$6,3_7$	**$5,3_6$**	$6,2_2$	$8,5_7$	$15,4_0$ . .	$24,5_1$ %

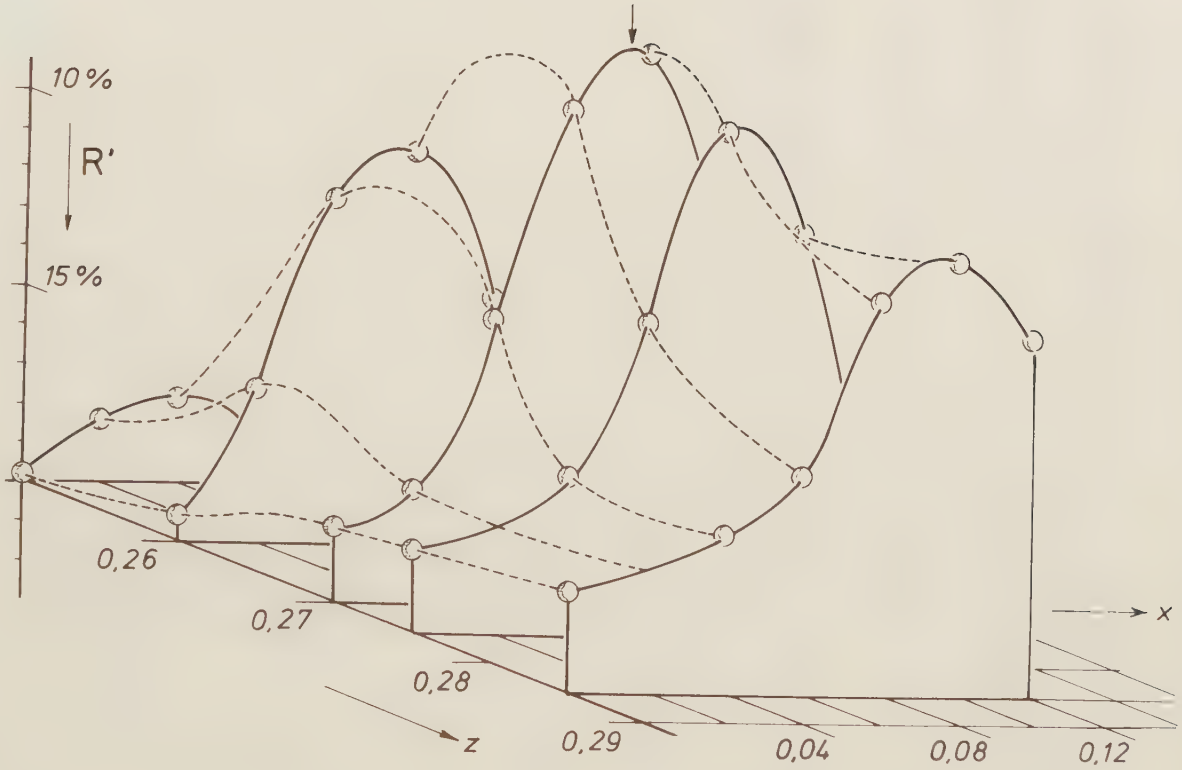
2) durch Variation des z-Parameters in den A-Positionen
Sr_2NaIO_6 (R.G.: Pmmm)

z =	0,250	0,260	0,265	0,270	0,280
R'=	$8,1_4$	$6,4_6$	**$5,3_1$**	$5,9_5$	$12,0_1$ %

3) durch nachträgliches Einführen von Temperaturfaktoren
Cd_2LiIO_6 (R.G.: P2)

B = 0:					B = 1:
z =	0,250	0,262	0,267	0,280	0,267
R'=	$12,2_7$	$11,3_8$	$9,6_1$	$12,7_7$ %	**$5,9_5$** %

Abbildung 14: Darstellung der R'-Werte von Ca_2LiIO_6 (B = O)



Für die ebenfalls monokline Verbindung Ca_2LiIO_6 ergab sich für den idealen Zustand und B = 0 ein Zuverlässigkeitsfaktor von $19,8_6$ %, der sich nach Einführung von B = 1 auf $22,2_3$ % erhöhte.
Eine alleinige Änderung des z-Parameters von 0,250 nach 0,280 zeigte nur eine geringe Abnahme von R', ohne klare Ausbildung eines Extremwertes. Dies ist in der Tab.13 (Spalte 1) deutlich zu sehen.
Wurde nun allein der x-Parameter variiert, wobei z = 0,250 blieb, so ergab sich die Kurve I. in Abb.14. Auch hier ist nicht klar zu erkennen, wo das gesuchte Minimum der Kurve liegt, deshalb wurden für verschiedene z-Werte (von 0,250 bis 0,285) die x-Parameter solange geändert, bis sich niedrige R'-Werte ergaben. Die so ermittelten Ergebnisse sind in der Tab.13 zusammengefaßt und ein Teil davon ist in der Abb.14 veranschaulicht.
Hier ließen sich mehrere relativ niedrige R'-Faktoren finden, wobei das absolute Minimum bei $5,8_9$ % lag. Eine Erhöhung des Temperaturfaktors B auf 0,5 ergab ein R' von $6,7_9$ %, für B = 1 einen von $7,2_4$ %.

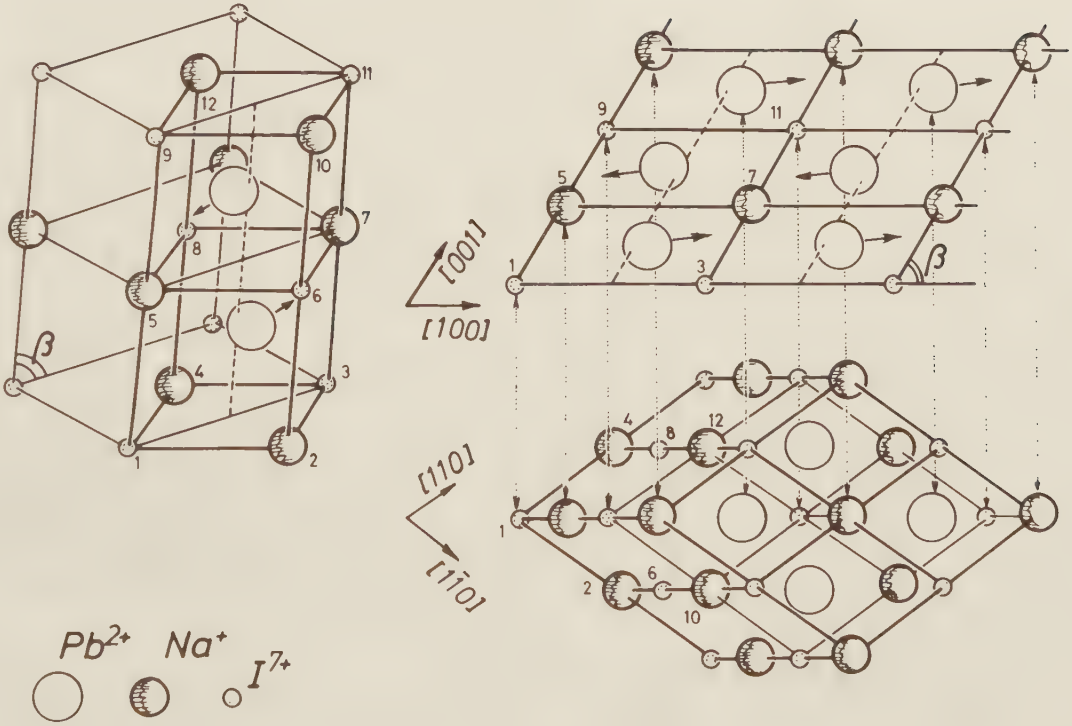
Tabelle 13: R'-Wert - Bestimmung des Ca_2LiIO_6

R.G.: P2; B = 0

R' in %		x = 0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
z =								
(I.)	0,250	$19,8_6$	$18,4_1$	$17,7_4$	$18,7_5$	$20,8_6$	-	-
(II.)	0,260	$19,3_0$	$16,0_9$	$11,1_4$	$10,0_2$	$13,8_4$	-	-
-	0,265	$18,7_7$	-	-	-	-	-	-
(III.)	0,270	$18,0_9$	$17,1_0$	$12,7_4$	$7,3_9$	**$5,8_9$**	$12,0_0$	$18,4_2$
(IV.)	0,275	$17,8_1$	-	$15,9_8$	$12,0_4$	$7,1_3$	$9,6_6$	$14,8_2$
-	0,280	$17,4_4$	-	-	-	-	-	-
(V.)	0,285	$17,2_7$	-	$15,9_2$	$14,3_7$	$9,8_8$	$8,9_4$	$10,9_1$

Auch für die monokline Verbindung Pb_2NaIO_6 wurden R'-Wert-Berechnungen gemacht, wobei sich im Idealfall ein Zuverlässigkeitsfaktor von $27,7_6$ % ergab, der sich durch die Einführung eines Temperaturfaktors von B = 2 bis auf $27,1_8$ % erniedrigen ließ.
Die Annahme eines geringfügigen Platztausches von 0,03 Atomen erbrachte immer eine Verschlechterung von 3 bis 8 % des R'-Faktors.
Wurde allein der z-Parameter von 0,250 nach 0,280 variiert, so verringerte sich R' nur auf $25,3_1$ % (B=0). Auch die Änderung des Temperaturfaktors zeigte keine Verbesserung. Es ließ sich jedoch ein relativ niedriger R'-Wert gewinnen, wenn allein der x-Parameter geändert wurde.

Abbildung 15: Röntgenographische Zelle des Pb_2NaIO_6 (ohne O-Positionen)



Es ließen sich dann weitere Beispiele bei einer Variation des z-Parameters von (0,250 - 0,260 - 0,265 - 0,270 - 0,280) durchrechnen. Hierbei hatte der Temperaturfaktor immer den Wert B = 0. Dabei zeigte sich, daß für x = 0,045 und z = 0,265 ein R'-Wert von $5,3_1$ % erhalten werden konnte. Dieser ließ sich dann noch durch den Temperaturfaktor B = 1 auf $4,5_1$ % erniedrigen (B = 1,5: R' = $5,4_6$ %).

Pb_2NaIO_6 mit z = 0,250 und B = 0 :

x =	0,000	0,040	0,045	0,050	0,060
R' =	$27,7_6$	$11,8_5$	$8,0_6$	$5,2_3$	$7,8_5$ %

B = 1 : **$5,0_4$ %**
B = 1,5 : $5,1_5$ %

Auf Grund dieser Berechnungen ließen sich viele R'-Werte finden, die sich im Bereich von 4 bis 6 % befinden. Hierbei konnte der x-Parameter von 0 bis 0,05 und der z-Parameter von 0,25 bis 0,27 geändert werden. B war stets größer als 0, aber immer kleiner als 1,5. In der Tab.14 sind als Beispiele der Idealfall, und zwei der oben berechneten Fälle ausführlich dargestellt.

Die Verschiebungsrichtung der A-Ionen von Pb_2NaIO_6 stimmt mit der der Ca^{2+}-Ionen in Ca_2LiIO_6 überein. In der Abb.15 wird dies durch die dort eingezeichneten Pfeile veranschaulicht.

Tabelle 14: Intensitätsberechnungen des monoklinen Pb_2NaIO_6

			ideale Lagen (B = 0)		Verfeinerungen (B = 0) (x=0,05; z=0,25)		(B = 1) (x=0,045; z=0,265)	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
0	0	1	-	-	-	-	-	-
0	1	0	-	-	-	-	-	-
1	0	0	-		-		-	
0	1	1	109.6	387.1	48.2	377.4	123.4	406.8
1	0	-1	52.8		5.0		4.5	
1	0	1	52.3		308.1		302.2	
0	0	2	137.0	601.1	132.2	568.0	153.1	631.6
1	1	0	523.9		482.7		490.3	
1	1	-1	-	19.7	-	19.2	-	20.7
1	1	1	-		-		-	
0	1	2	-	-	-	-	-	-
1	0	-2	-		-		-	
1	0	2	-		-		-	

Tabelle 14: Intensitätsberechnungen des monoklinen Pb_2NaIO_6 (1.Fortsetzung)

			ideale Lagen (B = 0)		Verfeinerungen (B = 0) (x=0,05; z=0,25)		Verfeinerungen (B = 1) (x=0,045; z=0,265)	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
0	2	0	397.3	2544.6	400.2	2480.9	431.5	2673.9
1	1	-2	1000.0		1000.0		1000.0	
1	1	2	991.0		855.4		990.6	
2	0	0	370.6		288.4		272.3	
0	2	1	-	28.9	-	28.1	-	30.3
0	0	3	-		-		-	
2	0	-1	-		-		-	
2	0	1	-		-		-	
1	2	0	-		-		-	
2	1	0	-		-		-	
1	2	-1	20.4	415.4	1.7	404.9	2.1	436.5
1	2	1	20.4		116.7		114.4	
0	1	3	20.1		85.0		21.4	
1	0	-3	10.0		9.8		56.0	
1	0	3	9.9		11.0		1.0	
2	1	-1	19.6		145.3		247.4	
2	1	1	19.5		35.4		43.7	
0	2	2	201.7	324.1	189.3	316.0	212.8	340.6
2	0	-2	96.3		79.3		54.8	
2	0	2	95.0		43.8		54.0	
1	1	-3	-	-	-	-	-	-
1	1	3	-		-		-	
1	2	-2	-		-		-	
1	2	2	-		-		-	
2	1	-2	-		-		-	
2	1	2	-		-		-	
0	0	4	227.3	582.0	197.3	567.4	232.4	611.6
2	2	0	454.0		351.9		342.3	
0	2	3	-	-	-	-	-	-
2	2	-1	-		-		-	
2	2	1	-		-		-	
2	0	-3	-		-		-	
2	0	3	-		-		-	
0	3	0	-	-	-	-	-	-
0	1	4	-		-		-	
1	0	-4	-		-		-	
1	0	4	-		-		-	
3	0	0	-		-		-	
0	3	1	9.2	168.6	3.5	164.4	9.3	177.2
1	2	-3	9.0		8.4		48.2	
1	2	3	9.0		9.7		0.9	
2	1	-3	8.8		-		19.1	
2	1	3	8.7		122.7		104.4	

Tabelle 14: Intensitätsberechnungen des monoklinen Pb_2NaIO_6
(2.Fortsetzung)

			ideale Lagen (B = 0)		Verfeinerungen (B = 0) (x=0,05; z=0,25)		(B = 1) (x=0,045; z=0,265)	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
3	0	-1	4.3		10.8		23.2	
3	0	1	4.3		67.0		79.5	
1	3	0	61.1		50.1		50.9	
1	1	-4	59.4	248.7	54.0	242.5	49.3	261.3
2	2	-2	36.3		25.4		12.0	
1	1	4	58.9		26.4		48.9	
2	2	2	36.1		8.3		11.9	
3	1	0	57.1		13.7		4.8	
1	3	-1	-		-		-	
1	3	1	-	-	-	-	-	-
3	1	-1	-		-		-	
3	1	1	-		-		-	
0	3	2	-	-	-	-	-	-
3	0	-2	-		-		-	
3	0	2	-		-		-	
1	3	-2	199.9		178.2		177.9	
1	3	2	199.9		152.7		177.1	
0	2	4	159.7		128.1		154.2	
2	0	-4	78.2	723.8	68.0	705.6	51.2	760.5
2	0	4	77.1		32.3		50.4	
3	1	-2	189.2		123.4		79.6	
3	1	2	187.1		72.9		78.6	
2	2	-3	-		-		-	
0	0	5	-	-	-	-	-	-
2	2	3	-		-		-	
2	3	0	-		-		-	
1	2	-4	-		-		-	
1	2	4	-	-	-	-	-	-
2	1	-4	-		-		-	
2	1	4	-		-		-	
3	2	0	-		-		-	
0	3	3	5.3		19.9		5.0	
2	3	-1	5.2		34.5		58.8	
2	3	1	5.2		8.5		10.5	
0	1	5	5.1		2.6		4.9	
1	0	-5	2.6	237.5	6.6	231.6	-	249.6
1	0	5	2.5		29.4		12.7	
3	2	-1	5.1		11.9		25.6	
3	2	1	5.0		74.3		88.0	
3	0	-3	2.5		20.5		43.9	
3	0	3	2.5		13.3		12.5	

R' = 27,7$_6$ % R' = 5,0$_4$ % R' = 4,5$_1$ %

Tabelle 15: Schwingungsfrequenzen der A_2BIO_6-Perowskite

Verbindung	Gruppe	ν_1(R) cm^{-1}	ν_2(R) cm^{-1}	ν_3(IR) cm^{-1}	ν_4(IR) cm^{-1}	ν_5(R) cm^{-1}	T_2(IR) cm^{-1}	T_3(IR) cm^{-1}	T_1(R)*) cm^{-1}
Ba_2LiIO_6	(1)	695s	595w	660s	430s	435m	270s	160s	132w 90s
	<90>	694	600	658	425	434			
Ba_2NaIO_6	(1)	720s	640w	685s	460sh..425s	430m	245s	135s	136m 91s
	<90>	722	-	688	427	435			
Ba_2KIO_6	(3)	705s,b	625w	715sh..660s	470w...420s	430m,b	(225..175..155..120)m,b		192w 138sh 109s
	<90>	702	-	664	417	434			
Ba_2AgIO_6	(2)	690s	590w	695m...660s	410s	435w-m	185s	150s	171w 122sh 108s
	<90>	692	-	660	417				
Sr_2LiIO_6	(2)	740s	645w	715s	465sh..435s	450m	320s	150s	142w 92s
Sr_2NaIO_6	(2)	730s	650w	725sh..700s	450sh..430s	(455m..440sh)	(260...235)m	160s	182m 152sh 108s
Ca_2LiIO_6	(2)	725s	640w	730sh..705s..680s	480m 460s	480m.. (450m..) ..345m	308m,b	195m,b	174w 102s
Pb_2LiIO_6	(1)	710s	605w	675s	440sh..410s	385m	(275..220)m,b	100s	130w 93s
Pb_2NaIO_6	(2)	705s	620w	635s,b	440s,b	(395m..385sh)	(230sh..200)m	90s,b	172w 144w 98s
Cd_2LiIO_6	(2)	700s	620w	705sh..670s..645sh	490s 445s	470m.. (450m..) ..430m	310m,b	230m.. (195m..) ..140m	80sh 68s

*) Einschränkung siehe Kapitel 4.1.5;
s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter; b = breit;
( ) und . . . = zusammenhängende, strukturierte Bande

4. 1. 5 Schwingungsspektroskopie

Von den homogenen Verbindungen wurden die (IR/FIR) - Spektren im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} bzw. von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} aufgenommen (siehe Kapitel 6.5). Zur besseren Übersicht sind die IR- und FIR-Spektren gemeinsam gezeichnet. Im Überschneidungsbereich mußte eine Angleichung der FIR- an die IR-Intensitäten vorgenommen werden.
Ramanspektren waren von allen Präparaten erhältlich. Der Meßbereich setzte bei 1000 cm^{-1} ein und erstreckte sich bis 350 cm^{-1}. Messungen unterhalb von 300 cm^{-1} machten apparative Veränderungen (siehe Kapitel 6.6) möglich. Allerdings erschien es fraglich, ob die auf diese Weise erhaltenen Spektren die Raman-Banden der betreffenden Substanz wiedergeben.
Sie sind zwar in Tab.15 aufgeführt, werden aber nicht weiter betrachtet. Die Lagen der restlichen Banden und ihre Zuordnung sind ebenfalls in Tab.15 verzeichnet.
Die (IR/FIR) - Spektren sind ausschnittsweise in der Abb.18 dargestellt, und die Raman-Spektren in Abb.16 und Abb.17.

Werden die Schwingungsbereiche einzeln betrachtet, läßt sich folgendes feststellen.

ν_1-Bereich: Im ν_1-Gebiet, das sich von 690 cm^{-1} (Ba_2AgIO_6) bis zu 740 cm^{-1} (Sr_2LiIO_6) erstreckt, weisen alle Verbindungen nur eine ramanaktive, intensitätsstarke Bande auf. Ihre jeweilige Lage läßt keinerlei Abhängigkeit von A- bzw. B-Ionenradien erkennen.

ν_2-Bereich: In diesem Gebiet ist für alle Perowskite nur eine schwache, leicht verbreiterte Bande zu finden. Sie ändert ihre Lage unsystematisch von 595 cm^{-1} (Ba_2NaIO_6) bis nach 650 cm^{-1} für Sr_2NaIO_6.

ν_3-Bereich: Die IR-aktive Valenzschwingung ν_3 fällt in den Bereich zwischen 645 cm^{-1} (Cd_2LiIO_6) und 750 cm^{-1} (Sr_2LiIO_6). Alle Verbindungen zeigen eine intensitätsstarke Bande. Durch Verbreiterung und Strukturierung (siehe Abb.18) lassen sich bis zu drei ν_3 - Komponenten erkennen. Dies deutet auf eine Abweichung von der strengen Oktaedersymmetrie O_h hin.

ν_4-Bereich: Für die IR-aktive Deformationsschwingung ν_4 ist bei allen Perowskiten eine starke Bande erkennbar, die zwischen 380 cm^{-1} (Pb_2NaIO_6) und 490 cm^{-1} (Cd_2LiIO_6) liegt. Sie ist für die nichtkubischen Verbindungen strukturiert und läßt z.T. deutliche Aufspaltungen (Ca_2LiIO_6 und Cd_2LiIO_6) erkennen, was wiederum auf eine Erniedrigung der Punktsymmetrie O_h hindeutet.

ν_5-Bereich: Das ν_5-Gebiet von 345 cm^{-1} bis 480 cm^{-1} (Ca_2LiIO_6) befindet sich teilweise bereits im Anstieg der Erregerlinie, ist aber noch auswertbar. Hier spaltet für die rhombische Verbindung Sr_2NaIO_6 und für das monokline Pb_2NaIO_6 die ν_5-Bande zu einem

Dublett auf, dessen Intensitäten sich etwa wie (2 : 1) verhalten. Dies deutet auf eine Erniedrigung der Punktsymmetrie O_h nach D_{4h} (oder D_{3d}) hin (siehe Tab.1):

$$O_h \longrightarrow D_{4h}: \qquad T_{2g}(R) \longrightarrow B_{2g}(R) + E_g(R)$$

Die monoklinen Verbindungen Ca_2LiIO_6 und Cd_2LiIO_6 zeigen drei zu unterscheidende Komponenten der ramanaktiven Deformationsschwingung ν_5, welches auf ein digonal verzerrtes Feld hindeutet:

$$O_h \longrightarrow D_{2h}: \qquad T_{2g}(R) \longrightarrow A_{1g}(R) + B_{2g}(R) + B_{3g}(R)$$

T_2 - Bereich: In den Na-haltigen Verbindungen erscheint die Gitterschwingung T_2(Na) für Ba_2NaIO_6 bei 245 cm^{-1} als eine scharfe Einzelbande, wogegen diese für Pb_2NaIO_6, und noch deutlicher für Sr_2NaIO_6 zu einem Dublett aufspaltet. Sie befinden sich im gleichen Frequenzbereich wie bei anderen Perowskiten mit Natrium auf B-Positionen <101>. Die T_2(Li) erweist sich als nicht lagekonstant. Sie wandert in jodhaltigen Perowskiten von 270 cm^{-1} (Ba_2LiIO_6) bis nach 310 cm^{-1} (Ca_2LiIO_6).

Im Frequenzbereich unterhalb von 300 cm^{-1} werden für die monoklinen Verbindungen Ca_2LiIO_6 und Cd_2LiIO_6 Kopplungen zwischen den Gitterschwingungen T_2 und T_3 beobachtet. Diese läßt sich an einem Auftreten von mehreren Banden, z.T. nur als Schultern (sh), erkennen.
Die Verbindung Ba_2AgIO_6 (siehe Abb.18) zeigt deutlich eine Bande bei 185 cm^{-1}, die sich als T_2(Ag) interpretieren läßt, wobei es trotz der Nähe der bei 150 cm^{-1} liegenden T_3(Ba) zu keinerlei Kopplungen kommt. Beide Banden sind klar zu trennen.

In Abb.19 ist für $Ba_2(B)IO_6$ mit B = Li, Na, K, Ag eine Abhängigkeit der beobachteten T_2-Gitterschwingung von der Masse der einwertigen B-Ionen dargestellt. Hier läßt sich, die oben angeführte T_2(Ag) bei 185 cm^{-1} gut einordnen.

Der Perowskit Ba_2KIO_6 zeigt im (T_2, T_3)-Bereich mehrere Banden, wie in Abb.18 dargestellt ist. Dies ist entweder auf einen Kopplungseffekt oder auf den unter Kapitel 4.1.4 erwähnten Platztausch zurückzuführen. Mit dieser Annahme kann unter Zuhilfenahme der Abb.19 die Bande bei 225 cm^{-1} einer T_2(K) und die bei 155 cm^{-1} einer T_2(Ba) zugeordnet werden. Die beiden anderen Schwingungen entsprechen dann T_3 - Gitterschwingungen.

T_3 - Bereich: Die vorwiegend als Translation der A-Ionen aufzufassende IR-aktive T_3 fällt in den Frequenzbereich von 90 cm^{-1} (Pb_2NaIO_6) bis zu 195 cm^{-1} (Ca_2LiIO_6). Sie tritt in in diesem Gebiet als intensitätsstarke Bande auf. Ihre Lage ist sowohl durch die Masse der A-Ionen, als auch durch die Besetzung der B-Positionen zu beeinflußen. In Abb.19 ist die Lage der T_3(A) in Abhängigkeit zur Masse der A-Ionen dargestellt.
Klar erkenntlich ist, daß sie sich nach niedrigeren Energien verschiebt, je größer die Masse des A-Ones ist.

Bei allen oben betrachten Verbindungen zeigt der ν_1-Bereich immer ein Singulett. Die Halbwertsbreite dieser ramanaktiven Valenzschwingung liegt bei Verbindungen mit A = Erdalkali zwischen 10 und 16 cm^{-1}; für die Verbindungen Cd_2LiIO_6, Pb_2LiIO_6 und Pb_2NaIO_6 hat sie Werte von 19, 26 bzw. 28 cm^{-1}.

Im Falle der Verbindung Ba_2KIO_6 ist die ν_1 eine stark verbreiterte Bande, deren Halbwertsbreite 41 cm^{-1} beträgt. Es können hier, im Gegensatz zu den anderen Verbindungen, mehrere Sorten an IO_6-Oktaedern im Kristallverband vorliegen. Dies ist bei einem etwaigen Platztausch von (Ba) mit (K) auch zu erwarten. Somit dürfte Ba_2KIO_6 als einzige Verbindung der A_2BIO_6 - Perowskite zur Gruppe (3) gehören (vgl. Kapitel 3.1.1).
Mehrere Verbindungen aus Tab.15 zeigen Spektren, die den Auswahlregeln für IO_6-Gruppen vollständig genügen. Sie gehören nach Kapitel 3.1.1 der Gruppe (1) an.

Liegen IO_6-Gruppen mit erniedrigter Punktsymmetrie vor, so werden sie der Gruppe (2) zugeordnet. Ihre Schwingungen spalten entsprechend ihrer Entartung auf. Die Gültigkeit des Alternativverbotes wird jedoch bei den Verbindungen der Tab.15 strikt eingehalten, d.h. eine Symmetrieerniedrigung von z.B. $O_h \rightarrow C_{3v}$ ist nicht vorhanden. Zur Unterscheidung welche Deformation die IO_6-Oktaeder erfahren, dient das unter Kapitel 3.1.1 (Tab.1) gesagte.

Abbildung 16: Ramanspekten

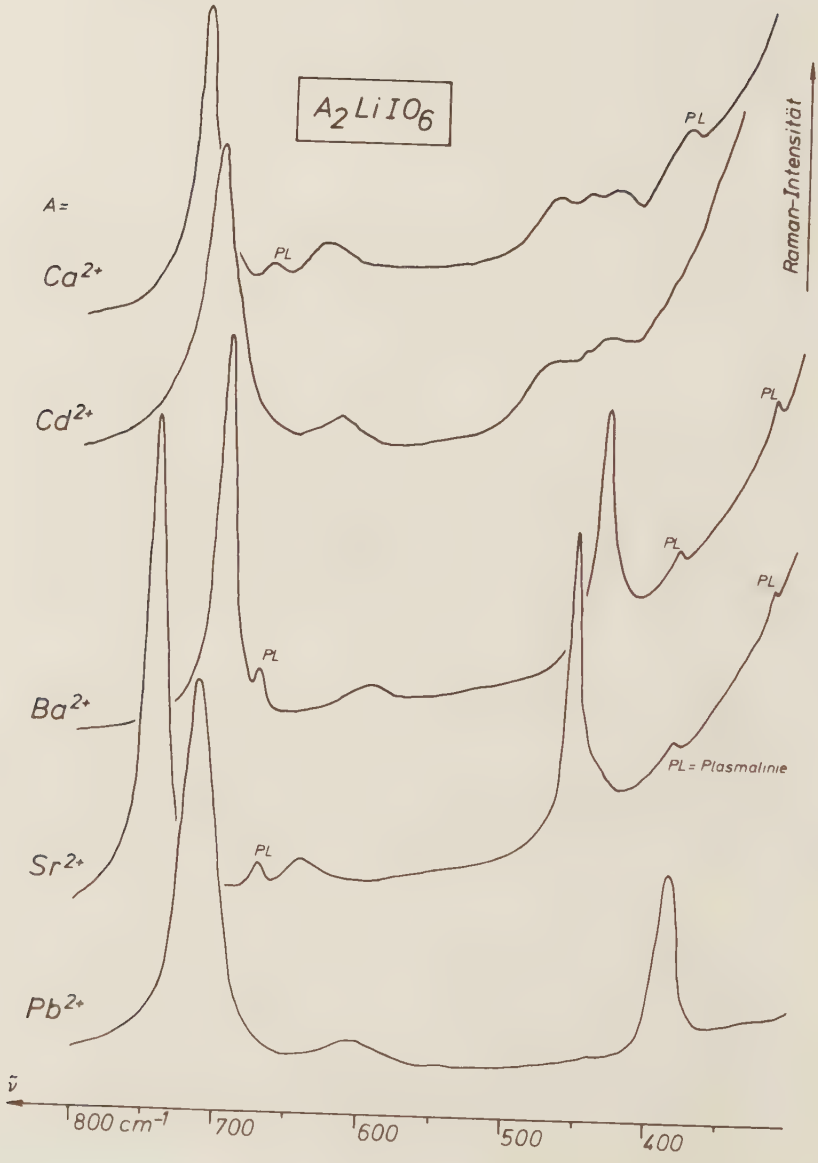


Abbildung 17: Ramanspektren

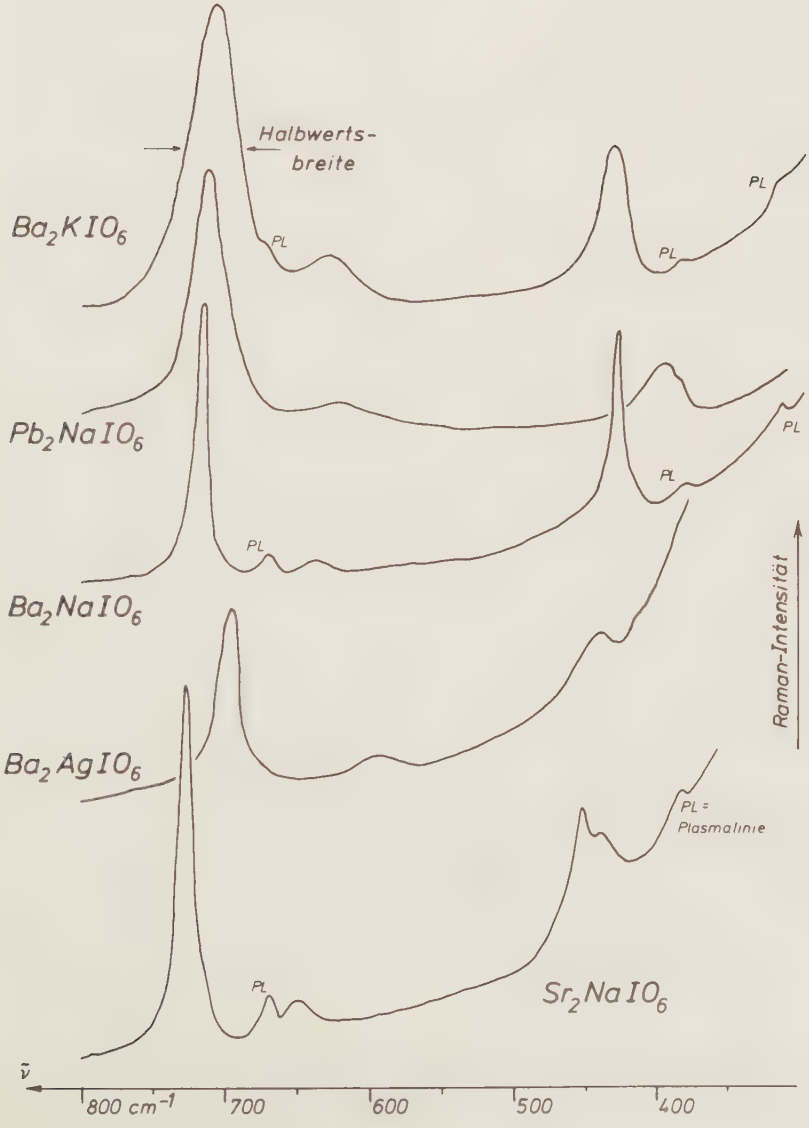


Abbildung 18: IR/FIR - Spektren

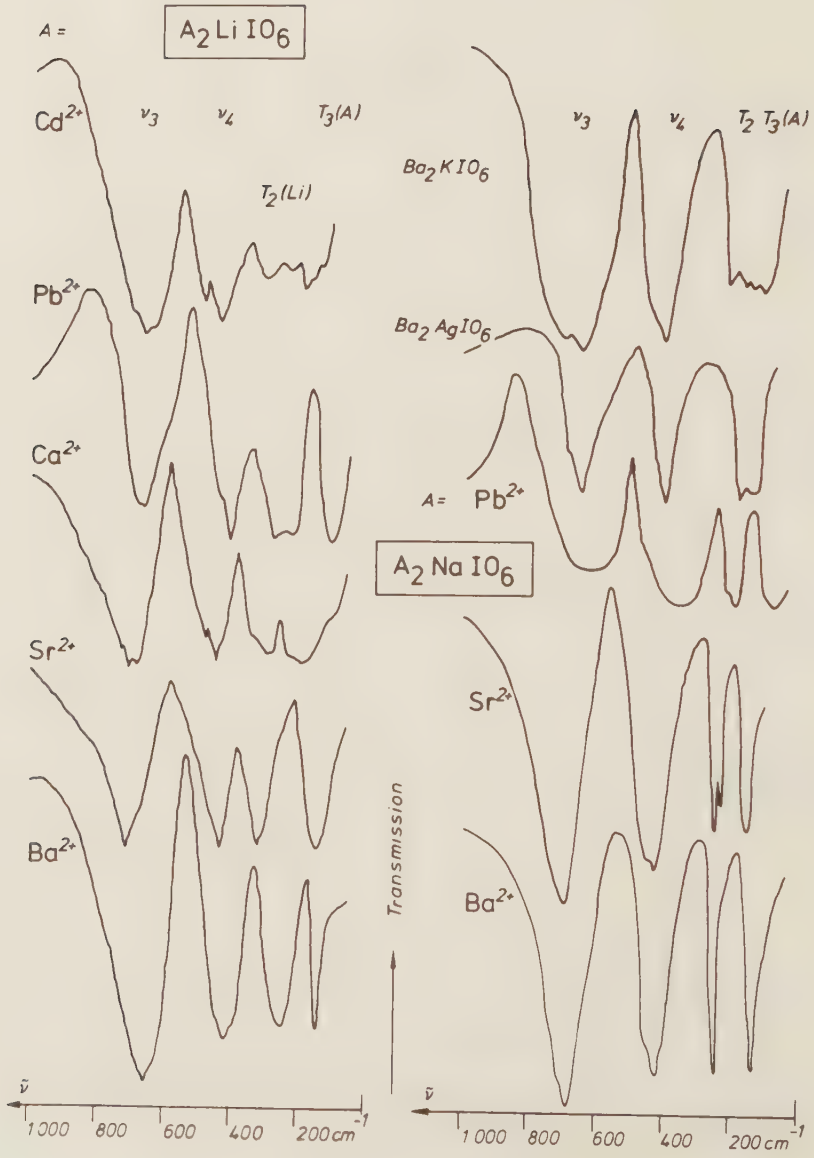
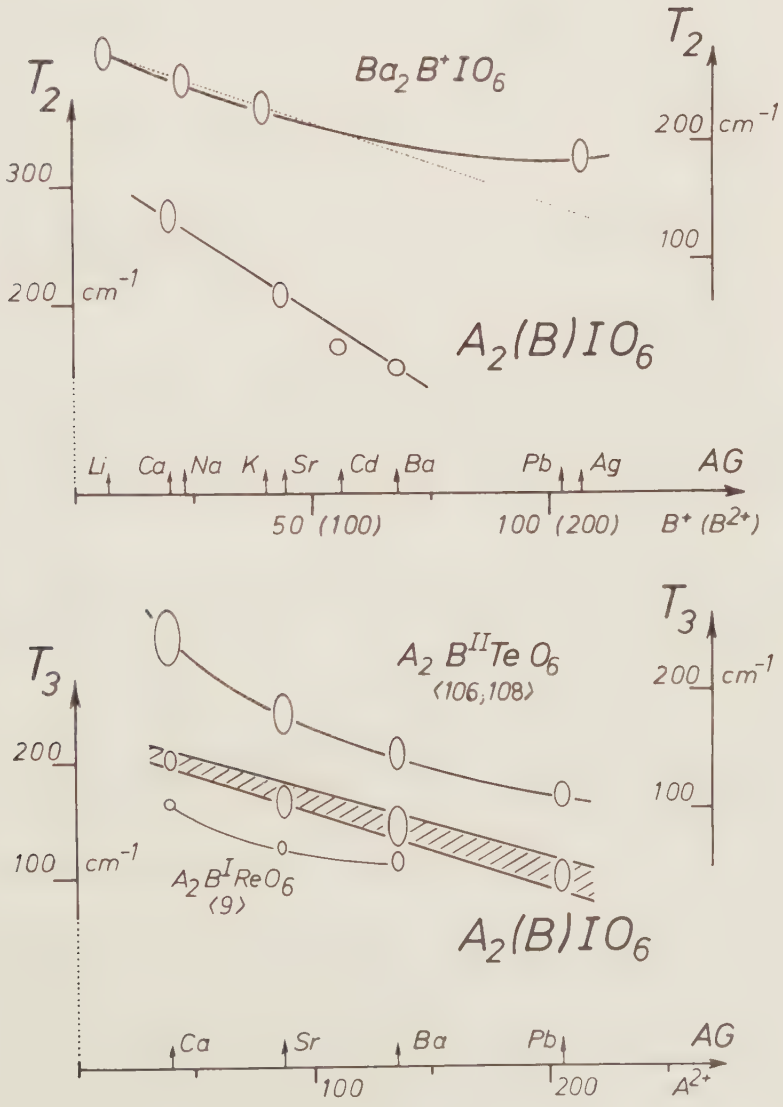


Abbildung 19: Lage der T_2 bzw. T_3 in Abhängigkeit vom Atomgewicht (AG) des A- bzw. B-Ions.



4. 1. 6 Physikalische Daten

4. 1. 6. 1 Kraftkonstanten

Für die Berechnung der Kraftkonstanten wurden für jodhaltige Perowskite der Gruppe (1) (einschließlich für Ba_2KIO_6) die in Tab.15 angegebenen Meßwerte benutzt. Bei Verbindungen der Gruppe (2) ließen sich bei nichtentarteten Schwingungen die Frequenzmittelwerte verwenden, wobei Intensitätsunterschiede berücksichtigt wurden.
Zu Vergleichszwecken wurden auch andere Verbindungen mit d^{10}-konfigurierten M-Ionen der 5.-ten Periode mitberechnet. Sie gehören ebenfalls der Gruppe (1) oder (2) an.
Die Kraftkonstanten F_{11} bis F_{55} ließen sich mit den in <80> angegebenen Formelsätzen ermitteln (siehe Kapitel 3.2.1). Die in Tab.16 angeführten Kraftkonstanten wurden nach dem "Verfahren der nächsten Lösung" <102> berechnet. Die Berechnungen erfolgten mit einem im Anhang aufgeführten FORTRAN-Programm auf der TR 440 im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

Für d^{10}-konfigurierte M-Ionen (I^{VII}, Te^{VI}, Sb^{V} und Sn^{IV}) mit beobachtbarer ν_2 können aus den Symmetriekraftkonstanten die Valenzkraftkonstanten f_{MO} und ihre Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ nach Kapitel 3.2.1 getrennt berechnet werden. Bei einigen in Tab.16 aufgeführten Verbindungen ist die ν_2 nicht beobachtbar, so daß eine Berechnung von f_{MO} nur durch eine Gleichsetzung von F_{22} mit F_{33} möglich ist.
Hieraus folgt dann $f_{MO/MO} \triangleq f'_{MO/MO}$, welches aber eine brauchbare Näherung darstellt. Für die Berechnung von F_{44} und F_{55} ist die Kenntnis der (M-O)- Gleichgewichtsabstände r_{MO} erforderlich. Es wurden daher folgende Werte verwendet:

$r_{IO} = 1{,}85$ Å; $r_{TeO} = 1{,}90$ Å; $r_{SbO} = 1{,}91$ Å;
$r_{SnO} = 2{,}00$ Å; und $r_{ReO} = 1{,}93$ Å

Von den sechs Schwingungen eines MO_6-Oktaeders der Symmetrie O_h ist die ν_6 inaktiv. Sie kann mit den unter <81> angegebenen Formelsätzen berechnet werden. Die in der Tab.16 aufgeführte ν_6 stellt eine Abschätzung nach

$$\nu_6^2 = \nu_5^2 - \mu_0 \cdot r^{-2} \cdot c^{-1} \cdot (1{,}6 \cdot F_{44} - 0{,}4 \cdot F_{55})$$

dar, und dient zur Berechnung von F_{66}. Auf eine Tabellierung von F_{66} wurde wegen der Unsicherheit der ν_6-Frequenzlage verzichtet (hierbei ist $c = 5{,}89145 \cdot 10^{-7}$).
Eine genaue Betrachtung der Kraftkonstanten zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von den Parametern, wie Radius, Masse bzw. Elektronenkonfiguration, der A- bzw. B-Ionen. Eine Gegenüberstellung der Kraftkonstanten in Tab.17 ergibt, daß die Symmetriekraftkonstanten F_{11}, F_{22} und F_{33}, sowie die

Valenzkraftkonstanten f_{MO} im wesentlichen von der Besetzung der M-Positionen abhängen. Hierbei treten im allgemeinen Schwankungen von $\pm$ 0,4$_0$ mdyn/Å um folgende Mittelwerte auf:

Tabelle 17: (bei Ta und W sind die Mittelwerte aus <74>)

M - Ion	r_{SHAN}	F_{11}	F_{22}	F_{33}	$f_{MO}(N)$	$f_{MO}(1)$	$\overline{MO}_{SBJ}$	N
($5d^{10}$):		. .	mdyn/Å	. .	mdyn/Å		Å	-
Sn(IV)	0,69 Å	4,34	2,70	2,55	2,90	2,88	1,99	0,97
Sb(V)	0,60 Å	5,49	2,98	3,00	3,41	2,94	1,95	1,13
Te(VI)	0,56 Å	5,07	3,37	3,32	3,63	3,00	1,92	1,19
I(VII)	0,53 Å	4,77	3,69	3,39	3,74	3,05	1,91	1,21
($6d^0$):								
Ta(V)	0,61 Å	6,18	-	2,59	3,21	2,43	1,92	1,25
W(VI)	0,60 Å	6,60	-	3,04	3,63	2,47	1,88	1,41
Re(VII)	0,53 Å	6,26	3,42	3,21	3,78	2,50	1,87	1,46

Alle d^{10}-konfigurierten M-Ionen der 5.-ten Periode haben in etwa das gleiche Atomgewicht und auch die Ionenradien ändern sich nur geringfügig. So zeigt die Gegenüberstellung in Tab.17, daß eine Erhöhung der Oxydationsstufe zu nur geringen Unterschieden der Bindungsverhältnisse der IO_6-gegenüber denen der SbO_6-Oktaeder führt. So steigt die F_{11} von 4,77 mdyn/Å für ein Jod(VII) nach 5,49 mdyn/Å für die SbO_6-Oktaeder an, um dann für die in Tab.16 berechneten Verbindungen mit SnO_6-Oktaedern auf 4,34 mdyn/Å abzufallen.

Anders verhalten sich F_{22} und F_{33}. Sie sinken stetig von 3,69 mdyn/Å (bzw. 3,39 mdyn/Å für IO_6-Oktaeder, nach 2,70 mdyn/Å (bzw. 2,55 mdyn/Å) für die $Sn^{IV}O_6$-Oktaeder.
Auch die Valenzkraftkonstante $f_{MO}(N)$ fällt geringfügig von 3,74 mdyn/Å auf 2,90 mdyn/Å ab. Sie läßt sich in Tab.17 direkt mit der nach Kapitel 3.2.2 <85> berechneten idealen Einfachbindung $f_{MO}(1)$ vergleichen. Es ist deutlich zu erkennen, daß $f_{MO}(N)$ stets größer ist, als man für eine Einfachbindung erwarten sollte. Jedoch nimmt die Differenz dieser beiden Werte von 0,69 mdyn/Å für IO_6- nach SnO_6-Oktaedern mit 0,02 mdyn/Å beträchtlich ab. Bei den SnO_6-Gruppen liegen dann fast reine σ-Bindungen vor, während bei IO_6-Oktaedern neben den σ- noch π-Bindungsanteile vorhanden sind.

Deutlicher wird dieser Sachverhalt, wenn man von den d^{10}- nach den d^0-konfigurierten Ionen übergeht. In Tab.17 sind hierzu die fast massengleichen Ionen Re^{VII}, W^{VI} und Ta^{V} der 6.-ten Periode mitaufgeführt.
So liegt z.B. der Wert für die F_{11} der $Re^{VII}O_6$-Oktaeder mit 6,26 mdyn/Å um 1,49 mdyn/Å über dem der $I^{VII}O_6$-Oktaeder. Für entsprechende Paarungen (Te/W) und (Sb/Ta) gilt ähnliches. Dagegen sind die anderen Kraftkonstanten in vergleichbaren Größenordnungen.
Ein Vergleich von $f_{MO}(N)$ mit $f_{MO}(1)$ für d^0 - konfigurierte Ionen zeigt eine starke Neigung zur Ausbildung von π-Bindungen.

Tabelle 16: Kraftkonstantenberechnung (1.Teil)

Verbindung	Schwingungen (cm^{-1})						Kraftkonstanten (mdyn/Å), MO - Abstand (Å) und Bindungsgrad (Å)										
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6 [b]	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	$\overline{MO}_{SBJ}$	N
Ba_2LiIO_6	695	595	660	430	435	314	4.55	3.34	3.17	-0.10	2.20	1.53	3.46	0.20	0.28	1.94	1.14
Ba_2NaIO_6	720	640	685	425	430	312	4.89	3.86	3.43	-0.09	2.14	1.49	3.82	0.17	0.38	1.90	1.23
Ba_2KIO_6	705	625	660	420	430	315	4.68	3.68	3.18	-0.09	2.09	1.49	3.60	0.17	0.42	1.92	1.17
Ba_2AgIO_6	690	590	660	410	435	329	4.49	3.28	3.18	-0.08	1.99	1.53	3.43	0.20	0.25	1.94	1.13
Sr_2LiIO_6	740	645	715	435	450	334	5.16	3.92	3.74	-0.08	2.24	1.63	4.04	0.21	0.30	1.88	1.29
Sr_2NaIO_6	730	650	700	430	455	343	5.02	3.98	3.58	-0.08	2.19	1.67	3.95	0.17	0.37	1.88	1.27
Ca_2LiIO_6 1. (MW)	725	640	695	470	455	316	4.93	3.84	3.50	-0.13	2.57	1.67	3.85	0.18	0.35	1.90	1.24
2.			705	480		302			3.62	-0.15	2.75		3.91		0.29	1.89	1.25
3.			680	480		301			3.38	-0.17	2.75		3.79		0.41	1.90	1.22
4.			705	460		330			3.63	-0.10	2.38		3.91		0.29	1.89	1.25
5.			680	460		330			3.39	-0.12	2.39		3.80		0.40	1.90	1.22
Pb_2LiIO_6	710	605	675	410	385	253	4.75	3.45	3.33	-0.07	1.99	1.20	3.61	0.22	0.28	1.92	1.18
Pb_2NaIO_6	705	620	635	400	395	273	4.68	3.62	2.95	-0.08	1.90	1.23	3.46	0.18	0.52	1.94	1.14
Cd_2LiIO_6 1. (MW)	700	620	670	465	450	306	4.62	3.62	3.27	-0.15	2.58	1.63	3.61	0.17	0.35	1.92	1.18
2.				490		283				-0.21	2.87						
3.				445		325				-0.12	2.36						
Li_5IO_6 <36>	703	649	691	489	488	346	4.66	3.97	3.47	-0.18	2.86	1.92	3.84	0.11	0.36	1.90	1.23
Ba_2LiReO_6 <9>	800	565	650	375	455	373	6.03	3.01	3.35	-0.03	1.94	1.82	3.68	0.50	0.33	1.88	1.43
Ba_2NaReO_6 <9>	825	600	650	330	445	386	6.42	3.39	3.36	-0.01	1.50	1.74	3.88	0.50	0.52	1.86	1.49
Sr_2LiReO_6 <9>	830	575	635	380	440	349	6.49	3.12	3.19	-0.03	1.99	1.70	3.72	0.56	0.53	1.88	1.44
Sr_2NaReO_6 *) <9>	815	600	580	340	444	379	6.26	3.39	2.66	-0.02	1.59	1.73	3.51	0.48	0.84	1.90	1.38
Ca_2LiReO_6	820	630	680	385	450	359	6.34	3.76	3.67	-0.03	2.05	1.78	4.14	0.43	0.48	1.83	1.58
Li_5ReO_6 <104>	797	635	620	455	495	371	5.99	3.80	3.01	-0.10	2.89	2.15	3.77	0.36	0.76	1.87	1.46

*) Darstellung siehe Kapitel 6.1.2
b) Berechnung der ν_6 nach <81>
(MW) Mittelwerte

Tabelle 16: Kraftkonstantenberechnung (2.Teil)

Verbindung		Schwingungen (cm^{-1})						Kraftkonstanten (mdyn/Å), MO - Abstand (Å) und Bindungsgrad (Å)										
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6 [b]	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	$\overline{MO}_{SBJ}$	N
Ba_2MgTeO_6	1. <108> [a]	724	581	650	410	414	300	4.94	3.18	3.09	-0.09	2.10	1.47	3.43	0.29	0.34	1.94	1.14
	2. [a]	725	575	645	405	415	306	4.95	3.14	3.04	-0.08	2.06	1.47	3.39	0.30	0.35	1.95	1.13
Ba_2CaTeO_6	1. <109>	752	618	685	400	412	304	5.33	3.60	3.44	-0.06	2.00	1.44	3.81	0.29	0.37	1.90	1.23
	2. <108>	748	608	680	402	402	304	5.27	3.51	3.40	-0.06	1.95	1.42	3.75	0.29	0.35	1.91	1.22
Pb_2MgTeO_6 *)		760	570	685	375	360	245	5.46	3.06	3.46	-0.04	1.73	1.10	3.66	0.40	0.20	1.92	1.20
Pb_2CaTeO_6		755	590	665	400	370	236	5.42	3.27	3.24	-0.07	2.00	1.16	3.61	0.36	0.37	1.92	1.18
Sr_2MgTeO_6	<108> [a]	782	639	715	413	431	323	5.76	3.85	3.76	-0.07	2.12	1.58	4.12	0.32	0.37	1.87	1.32
Sr_2CaTeO_6	<106>	745	615	700	410	435	331	5.23	3.57	3.60	-0.07	2.10	1.61	3.86	0.28	0.26	1.90	1.25
Ca_3TeO_6 (MW)	<109>	727	604	668	461	445	303	4.98	3.44	3.25	-0.15	2.68	1.68	3.60	0.26	0.35	1.92	1.18
Cd_2CaTeO_6 *)		730	590	670	465	430	279	5.02	3.27	3.27	-0.16	2.72	1.59	3.56	0.29	0.29	1.93	1.17
Hg_3TeO_6 (MW)	<33>	683	558	625	510	424	229	4.40	2.94	2.86	0.00	3.08	1.53	3.14	0.24	0.29	1.98	1.06
(BaLa)$LiTeO_6$	<108> [a]	716	603	675	417	428	314	4.83	3.43	3.33	-0.08	2.18	1.56	3.62	0.23	0.28	1.92	1.18
(BaLa)$NaTeO_6$	<108> [a]	716	605	677	410	430	323	4.83	3.45	3.36	-0.08	2.10	1.57	3.64	0.23	0.28	1.92	1.19
Ba_2ScSbO_6	<11>	755	525	615	380	395	317	5.37	2.60	2.75	-0.05	1.53	1.34	3.14	0.46	0.39	1.98	1.06
Ba_2NdSbO_6 *)	<103>	750	545	615	345	385	306	5.30	2.80	2.76	-0.05	1.48	1.27	3.20	0.42	0.44	1.98	1.07
Pb_2ScSbO_6		790	555	645	390	370	317	5.90	2.89	3.08	-0.02	1.04	1.16	3.49	0.50	0.41	1.94	1.15
Sr_2ScSbO_6	<103>	800	580	675	370	420	338	6.03	3.17	3.32	-0.05	1.70	1.52	3.72	0.48	0.40	1.91	1.21
Sr_2NdSbO_6	<103>	735	570	630	360	405	324	5.09	3.06	2.89	-0.05	1.62	1.41	3.31	0.34	0.43	1.96	1.10
(SrLa)$MgSbO_6$ *)	<110> [a]	745	596	670	380	425	339	5.23	3.35	3.27	-0.06	1.80	1.55	3.62	0.31	0.36	1.92	1.18
La_2LiSbO_6		765	560	635	340	400	330	5.52	2.96	2.94	-0.04	1.44	1.38	3.38	0.43	0.43	1.95	1.12
Pb_2TiSnO_6 *)		710	535	600	425	410	279	4.74	2.69	2.58	-0.19	2.51	1.58	2.97	0.34	0.40	1.99	0.98
La_2MgSnO_6 1.(MW)	<107>	675	537	590	415	427	316	4.29	2.72	2.51	-0.17	2.36	1.72	2.88	0.26	0.37	2.00	0.96
2.			584						3.21					3.04	0.18	0.53	1.98	1.00
3.			490						2.26					2.72	0.34	0.22	2.03	0.92
La_2MgTiO_6 *) (MW)		735	595	580	400	450	408	5.09	3.34	1.90	-0.01	1.31	1.91	2.91	0.29	0.75	1.96	1.15

*) Darstellung siehe Kapitel 6.1.2
a) Berechnung der ν_2 nach $\lambda_2 = \mu_0 \cdot F_{33}$
b) Berechnung der ν_6 nach <81>
(MW) Mittelwerte

4. 1. 6. 2 MO-Abstände, Bindungsgrad

Die MO-Abstände $\overline{MO}_{SBJ}$ wurden nach einer Näherungsformel von JENKOVSKY unter Verwendung der nach SIEBERT ermittelten Bindungsgrade mit einem Iterationszyklus unter Verwendung der kovalenten Radien berechnet (Kapitel 3.2.2). Die Werte sind in Tab.16 angegeben.
Für ein gleiches M-Ion ergeben sich so sehr ähnliche MO-Abstände. Sie liegen im Mittel für (I^{VII}- O) bei 1,91 Å. Zu Vergleichszwecken sind in Tab.17 auch die gemittelten $\overline{MO}_{SBJ}$ - Abstände der d^{10}- konfigurierten Ionen TeVI), Sb(V) und Sn(IV), sowie die der d^{0}-Ionen Re(VII), W(VI), und Ta(V) mitaufgeführt.

Nach Strukturbestimmungen an Perowskiten liegen die MO - Werte für (Sb^{V}- O) bei 1,98 Å, für (Te^{VI}- O) bei 1,93 Å <74>, und für (Sn^{IV}- O) bei 2,02 Å <107>. Die Kernabstände in Perjodaten mit IO_6-Oktaedern sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt.

Verbindung :		(I - O)-	(I - O···H)-Abstand
<111>	$H_4IO_6^-$	1,78 Å	1,89 Å
<22>	$(NH_4)_2H_3IO_6$	1,93 Å	1,93 Å
<14>	$K_4H_2I_2O_{10}\cdot 8\ H_2O$	1,81 Å	1,98 Å
<53>	$KNiIO_6$	2,00 Å	-

Die Übereinstimmung der Kernabstände mit den berechneten (in Tab.17 aufgeführten) ist zufriedenstellend, obwohl die berechenten $\overline{MO}_{SBJ}$ - Werte im allgemeinen etwas niedriger sind.

In der Tab.18 befinden sich die aus den Gitterkonstanten unter Verwendung der SHANNON-Radien berechneten MO-Abstände, hierbei wurde vorausgesetzt, daß sich der Sauerstoff auf der (B-M) -Verbindungslinie befindet.

$$\overline{MO}_{SHAN} = a/2 - (r_O + r_B)$$

Die Tab.18 zeigt hierzu einige kubische I^{VII}-Perowskite. Wie zu sehen ist, liefern beide Berechnungen nur für ein kleines B-Ion (wie z.B. Li^+), in etwa gleiche MO-Abstände, wogegen bei größeren B-Ionen immer $\overline{MO}_{SBJ} > \overline{MO}_{SHAN}$ ist. Für die weiteren Verbindungen aus Tab.16 gilt entsprechendes, wobei nur einige ausgesuchte Beispiele in Tab.18 wieder aufgeführt sind.

Der Bindungsgrad **B** ist in der letzten Spalte der Tab.16 angegeben. Die gemittelten Werte für ein bestimmtes M-Ion finden sich in Tab.17.
Der Bindungsgrad für Perowskite mit d^{10}- konfigurierten M-Ionen liegt für I^{VII} bei '1,21'. Er verringert sich geringfügig über Te^{VI} ('1,19') und Sb^{V} ('1,13') nach Sn^{IV} zu '0,97'.

Tabelle 18: MO-Abstände von A_2BMO_6-Perowskiten

	Verbindung	$r(B)_{SHAN}$ Å	a Å	$\overline{MO}_{SBJ}$ Å	$\overline{MO}_{SHAN}$ Å
a)	Ba_2LiIO_6	0,72	$8,19_2$	1,94	1,98
	Ba_2NaIO_6	1,02	$8,33_6$	1,90	1,75
	Ba_2AgIO_6	1,15	$8,45_5$	1,94	1,68
	Ba_2KIO_6	1,38	$8,60_1$	1,92	1,52
	Pb_2LiIO_6	0,72	$8,01_8$	1,92	1,89
b)	Ba_2MgTeO_6	0,72	$8,10_6$	1,94	1,93
	Ba_2CaTeO_6	1,00	$8,39_4$	1,90	1,80
	Pb_2MgTeO_6	0,72	$7,99_7$	1,92	1,88
c)	Ba_2ScSbO_6	$0,74_5$	$8,20_3$	1,98	1,96
	Pb_2ScSbO_6	$0,74_5$	$8,10_2$	1,94	1,91

So entspricht der Bindungsgrad der (I^{VII}- O) - Bindung in etwa demjenigen für (Te^{VI}- O). Diese Gegenüberstellung zeigt, daß eine Verringerung der Oxydationsstufe zu nur geringen Unterschieden der Bindungsverhältnisse in den TeO_6- gegenüber den IO_6-Oktaedern führt. Bezüglich der SnO_6-Oktaeder zeigen sich aber doch Unterschiede.

Auch bei den d^0- konfigurierten M-Ionen der 6.-ten Periode verringert sich **N** mit abnehmender Ladung des MO_6-Oktaeders, wobei sich die Bindungsverhältnisse in den ReO_6- und den WO_6-Oktaedern nur minimal ändern.

Werden die Bindungsgrade **N** analoger Perowskite mit d^0- und d^{10}-konfigurierten M-Ion verglichen, so liegen im Mittel die der d^0-Ionen bei höheren Werten. Hierin drückt sich die Möglichkeit zur Ausbildung von π - Bindungen aus, die den d^{10}-Ionen weitgehend fehlt.

4. 1. 6. 3 f_{AO} - und f_{BO} - Kraftkonstanten

Die Kraftkonstanten f_{AO} bzw. f_{BO} wurden aus der Lage der $T_2(B^I)$ bzw. der $T_3(A^{II})$ aus Tab.15 nach dem Zweimassenmodell <102> berechnet:

z.B. $$f_{BO} = 5,89145 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2 / (\mu_B + \mu_O)$$

Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt. Wegen der Grobheit des Verfahrens lassen sich die Werte nur qualitativ vergleichen, wobei die f_{PbO} stets am kleinsten ist, gefolgt von den Kraftkonstanten f_{BaO}, f_{CdO}, f_{SrO} und f_{CaO}.

Die f_{AO} werden von der Besetzung der B-Positionen beeinflußt. Ebenso sind sie in den d^0- konfigurierten Re^{VII}- Verbindungen stets kleiner als in den entsprechenden d^{10}- konfigurierten I^{VII}- Verbindungen.

Die Kraftkonstante der BO-Bindung f_{BO} wird in entsprechender Weise von der Besetzung der A- bzw. M-Positionen beeinflußt. Die f_{BO} sind für Re^{VII} im Vergleich mit Jod kleiner.

d^{10} - Ionen			d^{0} - Ionen <9>		
Verbindung	f_{BO} mdyn/Å	f_{AO}	Verbindung	f_{BO} mdyn/Å	f_{AO}
Ba_2LiIO_6	$0,2_1$	$0,2_2$	Ba_2LiReO_6	$0,1_8$	$0,1_0$
Ba_2NaIO_6	$0,3_4$	$0,1_6$	Ba_2NaReO_6	$0,3_1$	$0,1_2$
Ba_2KIO_6	$0,3_4$	$0,1_2$	"Ba_2KReO_6" *)	-	-
Ba_2AgIO_6	$0,2_8$	$0,1_9$	"Ba_2AgReO_6"*)	-	-
Sr_2LiIO_6	$0,2_9$	$0,1_8$	Sr_2LiReO_6	$0,2_0$	$0,1_3$
Sr_2NaIO_6	$0,3_4$	$0,2_0$	Sr_2NaReO_6	$0,2_9$	$0,1_3$
Ca_2LiIO_6	$0,2_7$	$0,2_6$	Ca_2LiReO_6	$0,2_0$	$0,1_8$
Pb_2LiIO_6	$0,1_7$	$0,0_9$	"Pb_2LiReO_6"*)	-	-
Pb_2NaIO_6	$0,2_6$	$0,0_7$	"Pb_2NaReO_6"*)	-	-
Cd_2LiIO_6	$0,2_7$	$0,1_6$	"Cd_2LiReO_6"*)	-	-

4. 1. 6. 4 Mittlere Schwingungsamplituden

Zur Charakterisierung der Bindungseigenschaften von MO_6-Oktaedern wurden die mittleren Schwingungsamplituden an mehreren ausgewählten Perowskiten A_2BMO_6 berechnet. Die Berechnung erfolgte nach den in Kapitel 3.2.3 aufgeführten Formelsätzen. Die für die Rechnung benötigten Schwingungsfrequenzen und Symmetriekraftkonstanten finden sich in Tab.16. Die Berechnung geschah mit einem im Anhang aufgeführten FORTRAN-Programm.
Die mittleren parallelen und senkrechten Schwingungsamplituden sind in der Tab.20 für eine Temperatur von 300 K zusammengestellt. Auf Berechnungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit wurde verzichtet. Für die in Tab.20 zusammengestellten Systeme mit d^{10} - Ionen ergibt sich für die mittleren Schwingungsamplituden eine Reihenfolge, die auch an den in <82> dargestellten Verbindungen gefunden wurde:

$$l_{MO} < l_{O\ldots O} < l_{O\ldots\ldots O}$$

sowie

$$l_{O\ldots\ldots O|xy} < l_{MO|} < l_{O\ldots O|y} < l_{O\ldots O|x}$$

Einen Einfluß der Zentralionenmasse, der zu einer Abnahme von l_{MO}, $l_{O\ldots O}$, $l_{MO|}$ und $l_{O\ldots O|x}$ bei steigender Masse führen sollte, ist bei der geringen Atomgewichtszunahme von Zinn (A.G.:118.7) nach Jod nicht erkennbar.

Im Vergleich von analogen I^{VII}- (A.G.:126.9) und Re^{VII}- (A.G.:186.2) Verbindungen bestätigte sich die oben erwähnte Abnahme nicht. So zeigt das System ($Sr_2NaM^{VII}O_6$:I/Re) ein umgekehrtes Verhalten. Hieraus ist zu erkennen, daß es noch weitere Faktoren gibt, die die mittleren Schwingungsamplituden beeinflußen.

*) Darstellung siehe Kapitel 7.1.2

In allen in Tab.20 aufgeführten Perowskiten ist bei gleichem M- und A-Ion keine Abhängigkeit der mittleren Schwingungsamplituden von der Masse des B-Ions bzw. von dessen Radius zu erkennen. Dies zeigt sich deutlich an einer Gegenüberstellung der Verbindungen Ba_2LiIO_6 und Ba_2AgIO_6.

Wird dagegen bei gleichem M- und B-Ion die Masse der A-Ionen variiert, so läßt sich bei einem Anwachsen der A-Ionenmasse auch eine Zunahme der mittleren Schwingungsamplituden erkennen. Die hierbei gefundene Reihenfolge von (Ca - Sr - Cd - Ba - Pb) gilt für die Systeme A_2LiIO_6, A_2NaIO_6, A_2MgTeO_6, A_2CaTeO_6 und A_2ScSbO_6 gleichermaßen.

Um den Einfluß der Ladung des Zentraliones M auf die mittleren Schwingungsamplituden zu zeigen, wird bei gleichem B-Ion (wie z.B. Li^+) die Masse der A-Ionen konstant gehalten, wobei das M-Ion variiert wird. Als Beispiel bietet sich der Vergleich von Ba_2LiIO_6 mit $(BaLa)LiTeO_6$ und La_2LiSbO_6 an. Diese Reihe zeigt, daß mit sinkender Zentralionenladung sowohl die parallelen wie auch die senkrechten Schwingungsamplituden geringfügig zunehmen.
Deutlicher tritt dieser Effekt aus einem Wertevergleich von $A_2(LiI)O_6$ mit $A_2(MgTe)O_6$ und $A_2(ScSb)O_6$ hervor (siehe hierzu die Beispiele in Tab.19). Dies gilt ebenfalls für den Vergleich von $A_2(NaI)O_6$ mit $A_2(CaTe)O_6$ und $A_2(NdSb)O_6$, wobei A_2 = Ba, Sr oder Pb ist.
In diesen Systemen haben die Zentralionen praktisch gleiche Masse und die B-Ionen (Li^+, Mg^{2+}, Sc^{3+} bzw. Na^+, Ca^{2+}, Nd^{3+}) vergleichbare Radien. Da die B-Ionenmasse nach dem oben Erkannten keine Rolle spielt, liegt hier ein Effekt vor, der auf dem Ladungsunterschied des Zentralions M beruht.
Bei einem Vergleich von Sr_2MgTeO_6 mit $(SrLa)MgSbO_6$ und La_2MgTeO_6 tritt neben dem Masseneffekt der A-Ionen auch der Ladungseffekt der M-Ionen auf. Dies führt verstärkt zu einer Zunahme der mittleren Schwingungsamplituden.

Tabelle 19: Schwingungsamplituden

	l_{MO}	$l_{MO\perp}$	$l_{O\ldots O}$	$l_{O\ldots O\perp x}$	$l_{O\ldots O\perp y}$	$l_{O\ldots\ldots O}$	$\perp_{xy}$
Ca_2LiIO_6	0,042	0,030	0,055	0,052	0,043	0,059	0,029
Sr_2LiIO_6	0,042	0,030	0,055	0,052	0,043	0,058	0,029
Cd_2LiIO_6	0,043	0,030	0,057	0,054	0,045	0,060	0,029
Ba_2LiIO_6	0,044	0,031	0,057	0,054	0,045	0,061	0,030
Pb_2LiIO_6	0,044	0,035	0,059	0,055	0,053	0,060	0,033
Pb_2LiIO_6	0,044	0,035	0,059	0,055	0,053	0,060	0,033
Pb_2MgTeO_6	0,045	0,035	0,059	0,056	0,053	0,061	0,034
Pb_2ScSbO_6	0,047	0,035	0,059	0,057	0,053	0,062	0,033

Tabelle 20: Mittlere Schwingungsamplituden von A_2BMO_6-Verbindungen

Verbindung	Schwingungsamplituden (Å)						
	l_{MO}	$l_{MO\perp}$	$l_{O\ldots O}$	$\perp_x$	$\perp_y$	$l_{O\ldots\ldots O}$	$\perp_{xy}$
Ba_2LiIO_6	0.044	0.031	0.057	0.054	0.045	0.061	0.030
Ba_2NaIO_6	0.043	0.031	0.056	0.053	0.045	0.059	0.030
$Ba_2K\ IO_6$	0.044	0.031	0.057	0.054	0.045	0.060	0.030
Ba_2AgIO_6	0.044	0.031	0.057	0.054	0.045	0.061	0.030
Sr_2LiIO_6	0.042	0.030	0.055	0.052	0.045	0.058	0.029
Sr_2NaIO_6	0.042	0.030	0.056	0.053	0.045	0.059	0.029
Ca_2LiIO_6 (MW)	0.042	0.030	0.055	0.052	0.043	0.059	0.029
Pb_2LiIO_6	0.044	0.035	0.059	0.055	0.053	0.060	0.033
Pb_2NaIO_6	0.044	0.034	0.059	0.055	0.052	0.060	0.033
Cd_2LiIO_6 (MW)	0.043	0.030	0.057	0.054	0.045	0.060	0.029
Li_5IO_6	0.042	0.028	0.055	0.052	0.041	0.059	0.028
Ba_2LiReO_6	0.044	0.028	0.054	0.053	0.038	0.061	0.028
Ba_2NaReO_6	0.044	0.030	0.054	0.053	0.037	0.059	0.028
Sr_2LiReO_6	0.044	0.029	0.055	0.053	0.040	0.060	0.029
Sr_2NaReO_6	0.045	0.030	0.056	0.053	0.038	0.059	0.028
Ca_2LiReO_6	0.042	0.029	0.053	0.051	0.039	0.058	0.028
Li_5ReO_6	0.044	0.026	0.054	0.052	0.038	0.058	0.026
Ba_2MgTeO_6	0.045	0.031	0.057	0.055	0.045	0.061	0.030
Ba_2CaTeO_6	0.044	0.031	0.056	0.055	0.045	0.060	0.031
Pb_2MgTeO_6	0.045	0.035	0.059	0.056	0.053	0.061	0.034
Pb_2CaTeO_6	0.044	0.035	0.059	0.056	0.054	0.061	0.033
Sr_2MgTeO_6	0.042	0.030	0.055	0.052	0.043	0.058	0.030
Sr_2CaTeO_6	0.043	0.030	0.055	0.052	0.042	0.059	0.029
Cd_2CaTeO_6	0.044	0.030	0.057	0.054	0.046	0.061	0.029
$(BaLa)LiTeO_6$	0.044	0.031	0.057	0.055	0.044	0.061	0.030
$(BaLa)NaTeO_6$	0.044	0.030	0.056	0.053	0.043	0.060	0.030
Ca_3TeO_6 (MW)	0.044	0.029	0.056	0.053	0.042	0.060	0.029
Ba_2ScSbO_6	0.047	0.032	0.059	0.057	0.044	0.062	0.031
Ba_2NdSbO_6	0.046	0.033	0.059	0.057	0.045	0.063	0.032
Pb_2ScSbO_6	0.047	0.035	0.059	0.057	0.048	0.062	0.033
Sr_2ScSbO_6	0.044	0.031	0.056	0.054	0.041	0.060	0.030
Sr_2NdSbO_6	0.045	0.032	0.058	0.056	0.043	0.062	0.031
$(SrLa)MgSbO_6$	0.044	0.031	0.056	0.054	0.043	0.060	0.030
La_2LiSbO_6	0.045	0.032	0.058	0.056	0.045	0.062	0.031
Pb_2TiSnO_6	0.047	0.034	0.062	0.058	0.045	0.064	0.034
La_2MgSnO_6 (MW)	0.047	0.032	0.060	0.059	0.045	0.064	0.034
La_2MgTiO_6 (MW)	0.051	0.030	0.061	0.059	0.035	0.061	0.027

4. 1. 7 Elektronenspektroskopische Untersuchungen

Die diffusen Reflexionsspektren von $A_2B^{I}{}_{I}{}^{VII}O_6$-Perowskiten mit A = Erdalkalimetalle (Ba, Sr und Ca) und B^{I} = Alkalimatalle (Li, Na und K) sind auschnittsweise in der Abb.21 dargestellt, wobei zum Vergleich das Reflexionsspektrum von Ba_2CaTeO_6 miteingezeichnet worden ist. Die Bandenlagen sind in der Tab.21 verzeichnet. (Anm.: Die in den Klammern stehenden Zahlen stellen relative Intensitäten dar).

Es wird bei allen I(VII)-Verbindungen eine scharfe Bande (III.) mit hoher Intensität beobachtet. Ihr sind zwei weitere Banden (II. und I.) mit geringer Intensität vorgelagert. Eine Bandenzuordnung geschieht nach dem in Kapitel 3.3 entwickelten MO-Diagramm.
Somit ist die Bande III. dem ($\sigma \longrightarrow \sigma^*$)-Übergang (6) zuzuordnen, der einen eventuell vorhandenen ($\sigma \longrightarrow \pi^*$)-Übergang (5) überdeckt. Die als Schultern erkennbaren Banden II. und I. sind den energieärmeren ($\pi \longrightarrow \pi^*$)-Übergängen (1) und (3) zuzuordnen. Die möglichen ($\pi \longrightarrow \sigma^*$)-Übergänge (2) und (4) dürften ebenfalls überdeckt sein.
Beim Übergang von Li^+-Perowskiten zu entsprechenden Verbindungen mit dem größeren Na^+ findet eine Verschiebung aller Banden statt, die sich aber für K^+ wieder umkehrt. Diese Umkehrung kann aber auch auf die nicht ideale Besetzung der B-Plätze durch K^+ zurückzuführen sein (siehe hierzu den Platztausch in Kapitel 4.1.4 und 4.1.5).
Ein Vergleich der Bandenlagen für A_2LiIO_6 zeigt, daß mit abnehmendem A-Ionenradius (oder der A-Ionenmasse) ebenfalls keine systematische Abhängigkeit der Bandenlagen erkennbar ist (vgl. Tab.21).

Zur Interpretation der Reflexionsspektren von Re(VII)-Verbindungen, die eine d^0-Konfiguration besitzen, kann das in Abb.10 verwendete MO-Schema vereinfacht werden (siehe Kapitel 3.3, Abb.11).
Es weisen die Reflexionsspektren der Re(VII)-Perowskite im CT-Bereich zwei intensive Absorptionen auf. Diese Banden III. und II. lassen sich als ($\sigma \longrightarrow \sigma^*(E_g)$)-Übergang (10) bzw. einen ($\sigma \longrightarrow \pi^*(T_{2g})$)-Übergang (9) interpretieren.
Die energieärmeren ($\pi \longrightarrow \pi^*$)- und ($\pi \longrightarrow \sigma^*$)-Übergänge (7) und (8) sind nur als schlecht aufgelöste Schultern (I.) zu erkennen. Da die Zustände $T_{2g}(\pi^*)$ und $E_g(\sigma^*)$ unbesetzt sind, können die σ - bzw. π - Übergänge (7) bis (10) stattfinden.
Ein Vergleich der Bandenlage (Abb.20) von A_2LiReO_6 zeigt mit abnehmenden A-Ionenradius (bzw. A-Ionenmasse) eine geringe Rotverschiebung. Für A_2NaReO_6 dagegen findet eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen statt.
Für die Verschiebung der CT-Banden in M^{VII}-Perowskiten sind keine einfachen Erklärungen, wie z.B. eine Abhängigkeit von den A-Ionenmasse etc. möglich. Betrachtet man dagegen die Bindungsgrade bzw. deren Bindungsabstände in Tab.16 endsprechender Verbindungen miteinander, so läßt sich mit einer Zunahme des Bindungsgrades eine Rotverschiebung der CT-Banden verbinden. (Vgl. Kapitel 4.1.6.2).

Tabelle 21: Bandenlagen der Reflexionsspektren (in cm^{-1})

Verbindungen:	Banden-Nr., -lagen, (rel.Intensitäten)		
a) ($5d^{10}$)	I. ($\pi \rightarrow \pi^*$)	II. ($\pi \rightarrow \pi^*$)	III. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)
Ba_2LiIO_6	31750 (36)	37040 (50)	47620 (100)
Ba_2NaIO_6	29850 (41)	35090 (54)	46510 (100)
Ba_2KIO_6	31540 (40)	37310 (59)	47620 (100)
Sr_2LiIO_6	28170 (39)	32260 (52)	44440 (100)
Sr_2NaIO_6	28990 (40)	33330 (53)	45450 (100)
Ca_2LiIO_6	30770 (31)	35710 (45)	46510 (100)

b) ($6d^0$)	Wendepunkt (WP)	I. ($\pi \rightarrow \sigma/\pi^*$)	II. ($\sigma \rightarrow \pi^*$)	III. ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)
Ba_2LiReO_6	19610 (54)	-	22470 (89)	28170 (100)
Ba_2NaReO_6	18690 (55)	20830 (92)	22220 (96)	27780 (100)
Sr_2LiReO_6	19420 (52)	-	22990 (99)	28570 (100)
Sr_2NaReO_6	20200 (53)	-	24100 (98)	30770 (100)
Ca_2LiReO_6	18180 (55)	19800 (92)	21500 (98)	26670 (100)

Abbildung 20: Reflexionsspektren von $A_2B^IReO_6$ - Verbindungen

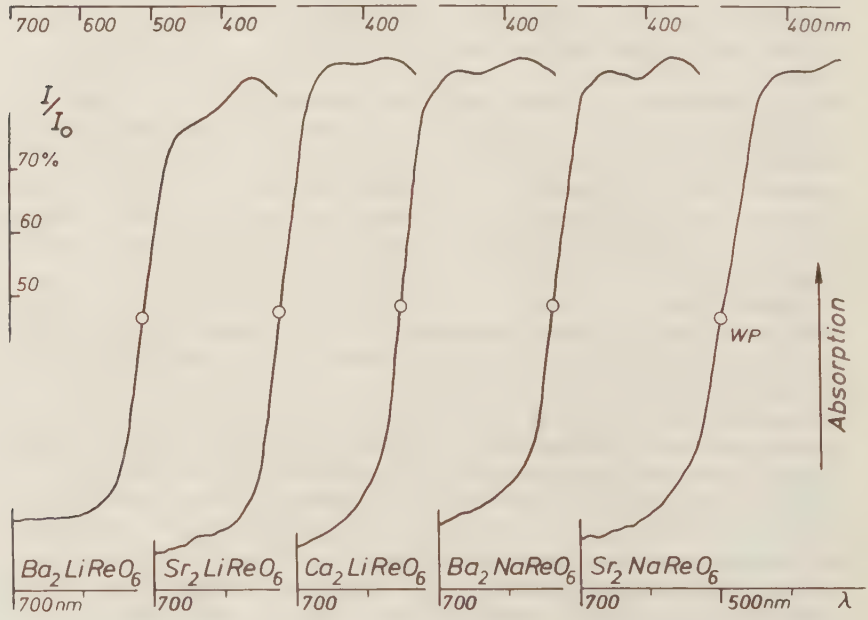
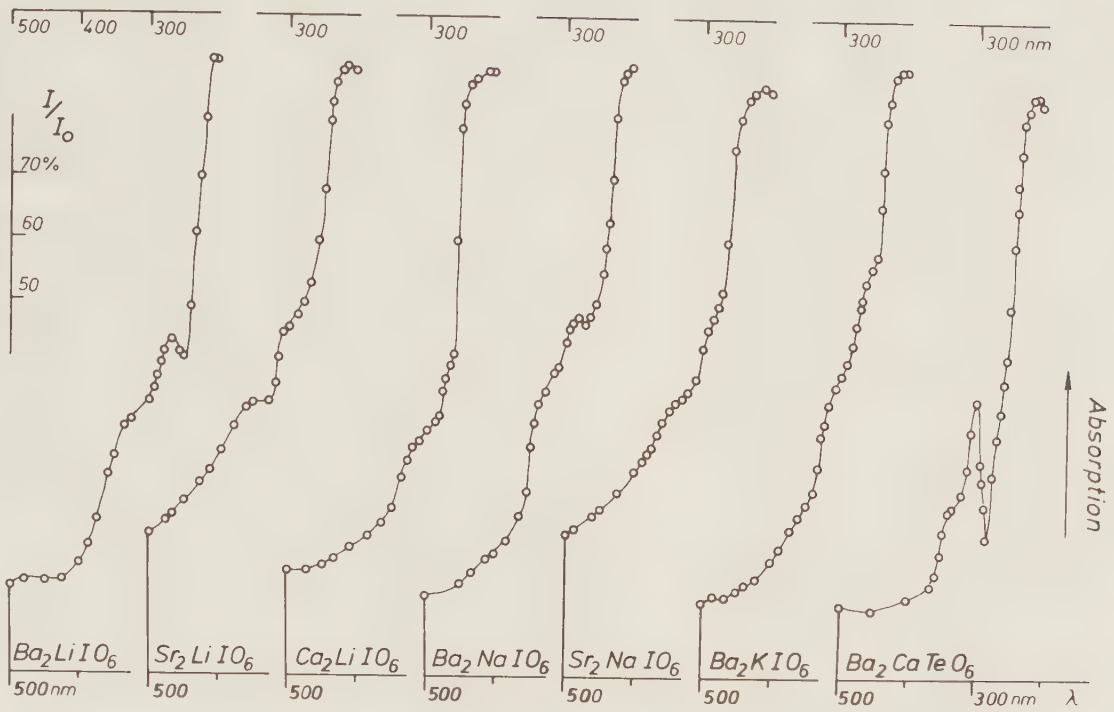


Abbildung 21: Reflexionsspektren von $A_2B^{I}IO_6$ - Verbindungen



4. 1. 8 Dielektrische Messungen an A_2BMO_6 - Perowskiten

4. 1. 8. 1 Problemstellung

Bei der Suche nach neuen Ferroelektrika sind zur Zeit mehr als 600 ferroelektrische und antiferroelektrische Substanzen bekannt, wovon etwa 150 chemisch reine Verbindungen, die übrigen Mischkristalle sind. Hiervon besitzt nur ein kleiner Teil Curie-Temperaturen, die oberhalb der Zimmertemperaturen liegen. Die Ferroelektrika sind über viele Strukturtypen verteilt, gehören aber zu einer der 10 polaren Kristallklassen.
Bei der Betrachtung von phenomenologischen Ergebnissen ergab sich zusammenfassend, daß der Begriff der Ferroelektrizität mit besonders kennzeichnenden Eigenschaften der Kristalle bzw. der Keramiken verknüpft scheint. Doch ist es beim gegenwärtigen Stand der Forschung nicht möglich, eine eindeutige Klassifizierung zu empfehlen <112>.
Im Zusammenhang mit den Untersuchungen an I^{7+}-haltigen Perowskiten interessierten auch deren dielektrische (ggf. ferroelektrische) Eigenschaften. So wurde z.B. eine Ferroelektrizität bei einer Reihe von Sauerstoff-Perowskiten ABO_3 <113><114><115>, sowie bei geordneten A_2BMO_6 <116><117> beobachtet.

4. 1. 8. 2 Meßmethode

Für die elektrischen Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) ε an Pulvern - da die Präparation von genügend großen Einkristallen (Kapitel 6.1.3) nicht gelang - standen folgende Meßmethoden zur Verfügung:

1) Bei der Tablettierung wurde ein zu untersuchendes Pulver in einer geeigneten Form unter hohem Druck (bis 10 kp/cm^2) verdichtet. Durch diese hohen Pressdrücke sollten sich Füllfaktoren von '0,9' bis '1,0' (90 bis 100 % Raumerfüllung) ergeben. Die DK-Messung an diesen Tabletten müßte dann nach denen für Festkörper verbindlichen Methoden erfolgen können.
Bei den zu untersuchenden I^{VII}-Perowskiten traten jedoch Schwierigkeiten insofern auf, daß sich keine Füllfaktoren über '0,9' erreichen ließen, ohne daß dabei das Präparat zerstört wurde. Auch zeigten alle Verbindungen bei Drücken von 8 kp/cm^2 keinerlei Fließverhalten. Hier versagte also die Methode der Tablettierung zur absoluten Messung von Dielektrizitätskonstanten.

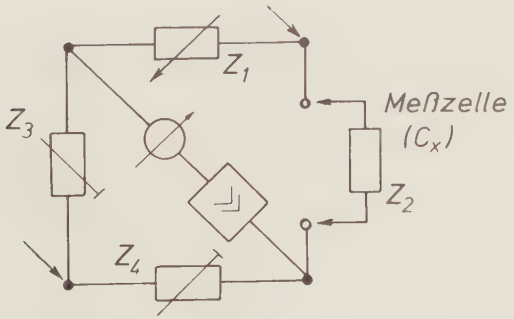
2) Die klassischen Immersionsmethoden <118><119> beruhen auf dem Aufsuchen einer Immersionsflüssigkeit, die den gleichen DK-Wert wie das zu untersuchende Pulver besitzt. Der große Nachteil dieser Methode liegt darin, daß höhere DK-Werte aus Mangel an entsprechenden Immersionsflüssigkeiten nicht mehr bestimmt wurden können. Diese Methode wurde zu Untersuchung der A_2BIO_6-Perowskite nicht verwendet.

3) Ein Sonderfall lag dann vor, wenn als Einbettungsmedium für die pulverigen Präparate Luft gewählt wurde. Eine derartige Arbeitsweise wird allgemein als Pulvermethode bezeichnet. Die wahre DK ε_K des als kristallines Pulver vorliegenden Festkörpers wird aus der scheinbaren DK ε_C des (Pulver - Luft)-Gemisches unter Zugrundelegung einer geeigneten Mischungsformel errechnet <120><121>.
Sorgfältige Untersuchungen <122> über die dielekrischen Eigenschaften heterogener Mischungen haben ergeben, daß es keine allgemein gültige Mischungsformel gibt, die sämtliche Parameter berücksichtigt. So bilden Korngröße, deren Form und Füllfaktor, wie auch der Wassergehalt der eingeschlossen Luft individuelle Parameter.
Die Pulvermethode setzt ferner voraus, daß der Meßraum der Meßzelle unter definierten Bedingungen beschickt wird.
Ebenso sollte, wie bei der Tablettierung mit günstigen Füllfaktoren von '0,7' bis '1,0' gearbeitet werden. Deshalb wird das zu untersuchende pulvrige Präparat auch in diesem Falle durch hohe Drücke verdichtet.

4. 1. 8. 3 Meßapparatur

Zur Messung der Kapazität C_x einer Meßzelle wurde diese an eine Impedanzmeßbrücke IX 307-A der Firma ITT-Metrix angeschlossen. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip einer Wheatstonschen Brücke (Abb.22). An eine Diagonale der Brückenschaltung wird eine Wechselspannung einstellbarer Frequenz von 1 kHz oder 10 kHz gelegt. An der anderen Diagonalen liegt ein Nullspannungsanzeiger. Der Abgleich der Brücke wird mit einer Vergleichsimpedanz erreicht und durch ein Drehspulinstrument, dem ein entsprechender Verstärker vorgeschaltet ist, angezeigt. Der Ausgang des Verstärkers war durch Buchsen zugänglich, welches den Anschluß eines Oszillographen zur Kontrolle des Brückenabgleiches mittels Lissajouscher Figuren ermöglichte.

Abbildung 22: Versuchsaufbau



Die Meßzelle bestand aus einem einfachen Plattenkondensator. Der Durchmesser der kreisförmigen Platten betrug 26 mm. Der Plattenabstand konnte bis auf 2 mm ausgedehnt werden.

4. 1. 8. 4 Vorversuche an Ba_2MgTeO_6

An der Verbindung Ba_2MgTeO_6 wurde für verschiedene Füllfaktoren ('0,6' bis '$0,7_5$') die gemessene DK bestimmt. Sie lieferten unabhängig von der Meßfrequenz (1 kHz, 10 kHz) eine mittlere DK von '1300' bei 25°C. Die Abweichungen von diesem Mittelwert betrugen '±120'. Der Füllfaktor **f** ließ sich aus der Kenntnis der Dichte des Präparates (Kapitel 6.4.6), dem Volumen des Meßraumes und der Masse der eingewogenen Substanzmenge bestimmen.

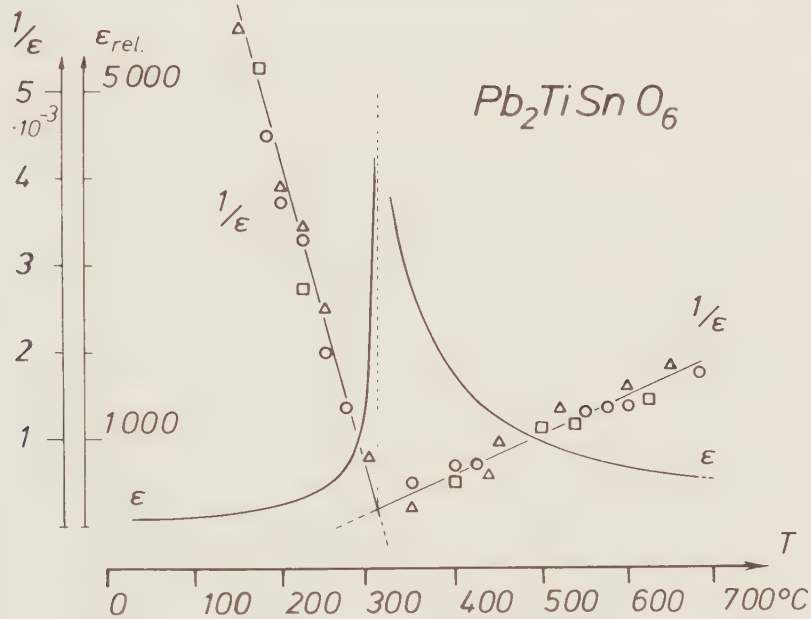
Zur Erhöhung dieses Füllfaktors von Ba_2MgTeO_6 wurden aus dem Pulver Tabletten gepreßt, und zwar etwa 40 min lang mit einem Druck von 8000 kp/cm^2. Hier zeigte sich, daß Ba_2MgTeO_6 keinerlei Fließverhalten zeigte, sich aber auch nicht zersetzte oder seine Zellparameter änderte.
Bei verschiedenen Drücken (3000 bis 10000 kp/cm^2), konnte festgestellt werden, daß schon ein Druck von etwa 6000 kp/cm^2 bei einer Zeitdauer von nur 8 Minuten zur Erreichung eines möglichst hohen Füllfaktors ausreichte. Sein Wert lag zwischen **f** = '$0,8_2$' und '$0,8_8$'. Eine weitere Verdichtung des Materiales zu Füllfaktoren bis zu '1,0' war bei diesen Drücken und Zimmertemperatur nicht möglich.

4. 1. 8. 5 Messungen an Pulvern von A_2BMO_6-Perowskiten

Im folgenden sollten mehrere verschiedene Präparate vermessen werden. Hierzu wurde das Präparat mit etwa 6000 kp/cm^2 (etwa 8 Minuten) verdichtet. Die so gewonnene Tablette ließ sich mit Hilfe einer Mikrometerschraube vermessen, auswiegen und daraus der Füllfaktor **f** für das entsprechende Präparat bestimmen. Er betrug '$0,7_5$' bis '$0,8_8$'.

Nun wurde in weiteren Untersuchungen die Temperaturabhängigkeit der relativen DK ε_{rel} gemessen. Hierzu wurde der gesamte Plattenkondensator mit der zu untersuchenden Präparat-Tablette in einen Ofen definierter Temperatur gebracht und seine Kapazität nach Kapitel 4.1.8.3 bestimmt.
Die Versuche wurden für jedes Präparat mehrmals wiederholt (○ , □ , △), und bei einer Versuchstemperatur von maximal 600 °C beendet, da eine Zerstörung der Meßzelle oder des Präparates zu befürchten war. Die verwendete Meßfrequenz war 10 kHz.

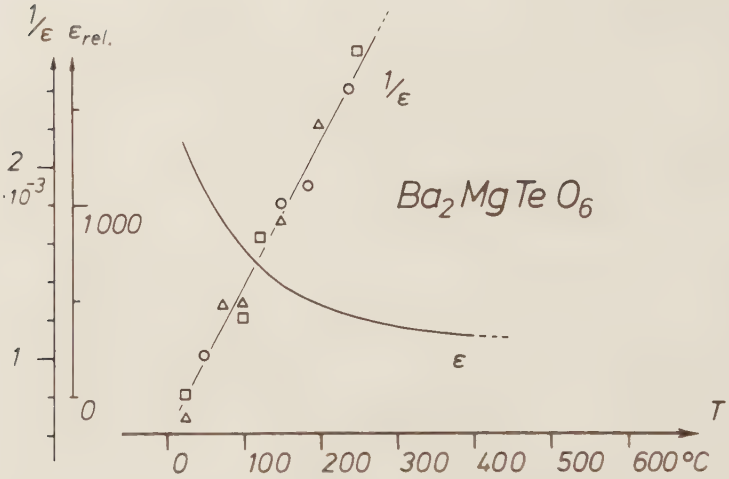
Abbildung 23: ε_{rel} für Pb_2TiSnO_6 als Funktion der Temperatur



Hierbei ließen sich die gefundenen Meßwerte ε_{rel} nach $1/\varepsilon$ umrechnen und in ein Diagramm eintragen (○ , □ , △). Die so gewonnene Kurve $1/\varepsilon = f(T)$ mußte dann linear interpoliert, und danach wiederum als $\varepsilon = f(T)$ dargestellt werden. Es ergaben sich dann die in den Abb.23 bis 26 dargestellten Kurven.

In der umseitigen Abb.24 sind die Meßergebnisse für Ba_2MgTeO_6, Pb_2CaTeO_6 und Sr_2CaTeO_6 abgebildet. Die Gewinnung der Präparate erfolgte nach Kapitel 6.1.2 für Pb_2CaTeO_6, bzw. nach <106> für Sr_2CaTeO_6 mit den Edukten $CaCO_3$, $SrCO_3$ und TeO_2 (86 h/900 °C + 246 h/1100 °C + 383 h/1150 °C).
Ba_2MgTeO_6 wurde nach <91> bzw. durch private Mitteilungen <78> <163> dargestellt.

Abbildung 24: Relative DK ε_{rel} von $A_2^{II}B^{II}TeO_6$-Perowskiten



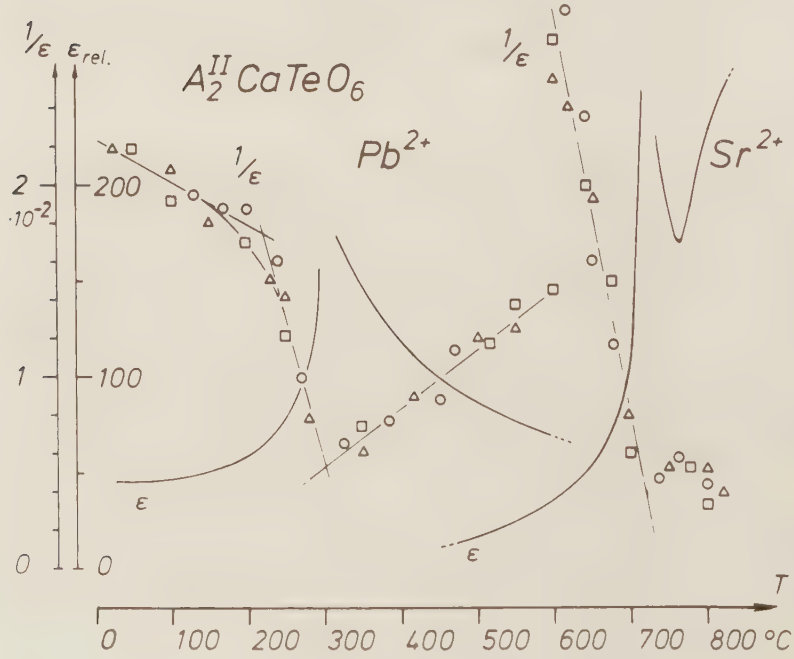
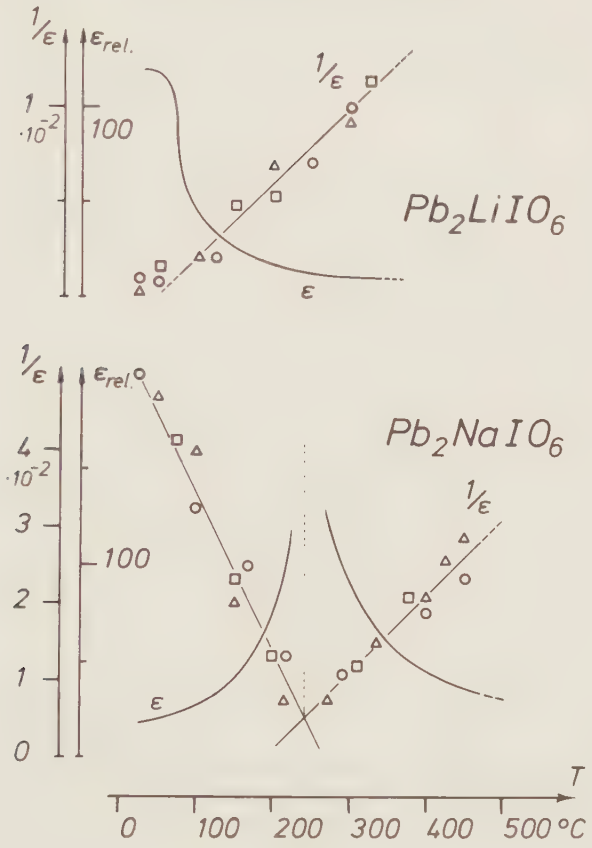


Abbildung 25: Relative DK ε_{rel} von $Pb_2B^{I}IO_6$-Perowskiten



In der Abb.25 sind Meßergebnisse von jodhaltigen Blei-Perowskiten dargestellt. Hierbei wurde eine maximale Reaktionstemperatur von 500 °C gewählt (vgl.Anmerkung auf S.44).
Die Verbindung Sr_2NaIO_6 zeigt im Temperaturbereich von 25 °C bis 500 °C eine Änderung der DK ε_{rel} von 3 nach 8. Die A_2LiIO_6-Perowskite, mit A = Ba^{2+}, Sr^{2+} und Ca^{2+} wurden nicht untersucht.

Wird Ba_2NaIO_6 mit einem Füllfaktor f von $0,7_5$ untersucht, so ergibt sich die in der Abb.26 oben ermittelte Meßkurve. Wird dagegen dieses Präparat durch einen Druck von 9000 kp/cm^2 (15 Minuten) auf $0,8_8$ verdichtet, läßt sich die unten abgebildete Kurve finden. Ebenso hat sich die Gitterkonstante von $8,33_6$ Å (vgl.S.52) auf $8,32_9$ Å verringert.

Abbildung 26: Rel.DK von Ba_2NaIO_6 als Funktion des Füllfaktors **f**

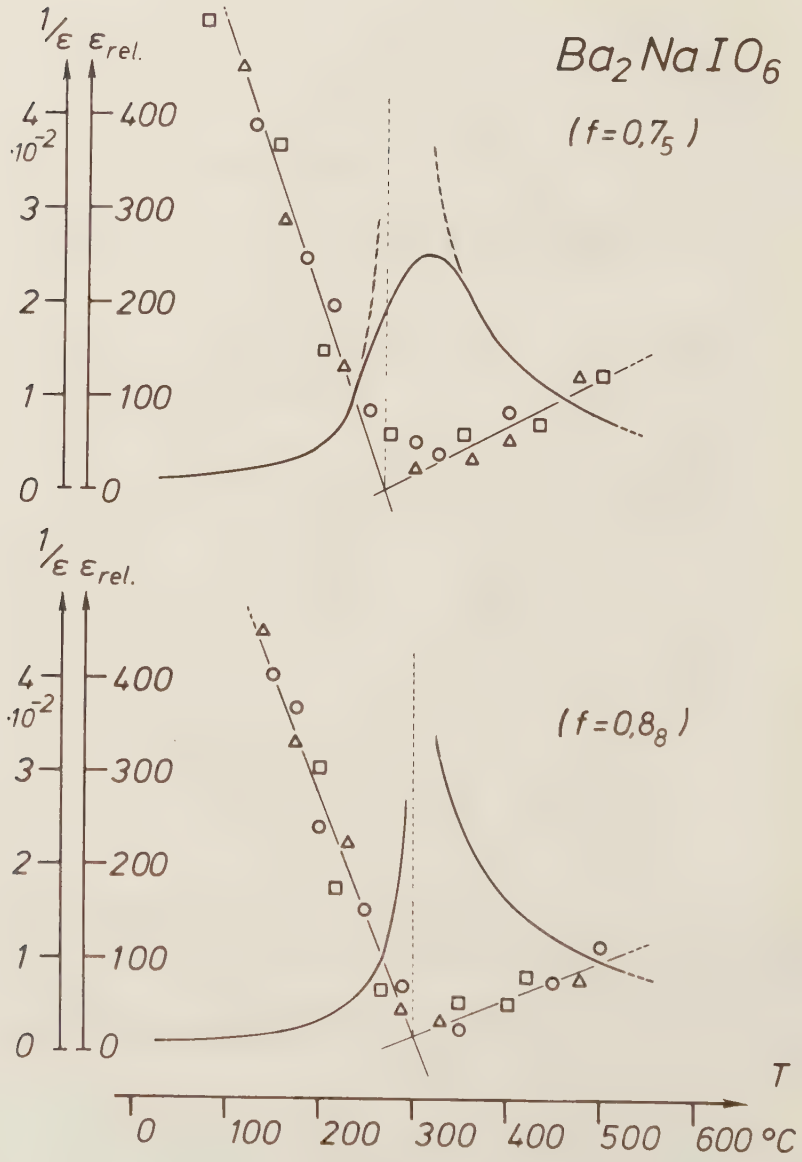


Tabelle 22: Analysen der $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Perowskite

Verbindungen der Reihen (1 - 7)	Barium[f] exp.	Barium[f] theor.	Strontium[f] exp.	Strontium[f] theor.	Calcium[f] exp.	Calcium[f] theor.	Jod-Analyse[p] exp.	Jod-Analyse[p] theor.	Dichte[b] exp.	Dichte[b] ber.
	in %		in %		in %		in %		in g/cm³	
$(Ba_2)\ (Sr_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$50,6_9$	$50,73^{g)}$	$7,7_8$	$8,09^{g)}$	-	-	$23,4_6$	23,44	$5,8_0$	$5,88_9$
$(Ba_2)\ (Sr_{1/4}Ca_{1/4}\square_{1/2})IO_6$	$51,7_1$	51,87	$4,3_3$	4,14	$2,0_4$	1,89	$24,1_2$	23,97	$5,7_8$	$5,87_6$
$(Ba_2)\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$52,9_5$	53,07	-	-	$3,9_2$	3,87	$24,4_9$	24,52	$5,7_5$	$5,86_0$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$41,7_1$	41,81	$9,0_7$	8,89	$3,9_2$	4,07	$25,9_7$	25,75	$5,5_0$	$5,65_3$
$(Ba\ Sr)\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$29,1_9$	29,35	$17,9_2$	18,73	$4,0_9$	4,28	$27,0_1$	27,12	$5,3_7$	$5,43_7$
$(Ba_{1/2}Sr_{3/2})\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$14,9_9$	15,50	$30,0_8$	29,67	$4,5_0$	4,52	$28,7_8$	28,64	$5,0_1$	$5,22_1$
$(Ba_{7/4}Sr_{1/4})\ (Sr_{1/4}Ca_{1/4}\square_{1/2})IO_6$	$46,5_7$	46,48	$7,9_9$	8,47	$2,0_4$	1,94	$24,4_7$	24,54	$5,6_6$	$5,80_3$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})\ (Sr_{1/4}Ca_{1/4}\square_{1/2})IO_6$	$40,0_1$	40,82	$12,7_4$	13,02	$2,0_5$	1,99	$24,8_3$	25,15	$5,6_1$	$5,70_8$
$(Ba\ Sr)\ (Sr_{1/4}Ca_{1/4}\square_{1/2})IO_6$	$27,2_4$	28,63	$23,1_1$	22,83	$2,1_2$	2,09	$26,5_3$	26,45	$5,1_1$	$5,31_1$
$(Ba_{5/3}Sr_{1/3})\ (Sr_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$43,0_8$	43,61	$14,2_1$	13,91	-	-	$24,0_0$	24,18	$5,4_7$	$5,55_4$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})\ (Sr_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$30,1_4$	29,93	$25,9_7$	26,73	-	-	$26,0_2$	25,81	$5,2_9$	$5,49_6$
$(Ba_{1/2}Sr_{5/4}Ca_{1/4})\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$16,2_0$	15,93	$24,7_8$	25,40	$7,0_3$	6,97	$29,0_3$	29,43	$5,0_3$	$5,08_7$
$(Ba\ Sr_{1/2}Ca_{1/2})\ (Ca_{1/2}\square_{1/2})IO_6$	$30,3_2$	30,92	$10,4_2$	9,86	$9,1_4$	9,02	$28,7_2$	28,57	$5,0_5$	$5,15_3$

b) Berechnet mit Hilfe von Kapitel 4.1.3 und 6.4.6
f) Flammenspektroskopisch (AES), Kapitel 6.4.1
g) Gravimetrische Bestimmung nach Kapitel 6.4.2
p) Potentiometrische Bestimmung nach Kapitel 6.4.4

4. 2 Verbindungen des Typs " $A_2^{II} B_{1/2}^{II} \square_{1/2} I O_6$ "

Sauerstoffperowskite dieser Zusammensetzung lassen sich durch die Anwendung eines Substitutionsprinzipes beschreiben. Ausgehend von der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{I}IO_6$ sollte der Einbau von 2-wertigen B-Ionen nach folgender Substitution $B^{I} \longleftarrow (B_{1/2}^{II} + \square_{1/2})$ herbeizuführen sein.

Systematische Untersuchungen wurden für die Ionenkombinationen mit (A, B) = Ba^{2+}, Sr^{2+} und Ca^{2+} durchgeführt.
Ihre Darstellung gelang nach der in Kapitel 2.1.7 aufgeführten Jodatmethode (JM). Die so erhaltenen Präparate bildeten weißliche, kristalline Pulver, die kubische Perowskitstruktur aufweisen. Auch zeigten sie die für eine (1:1)-Kationenordnung typischen Interferenzmuster.
Einen Nachweis der Besetzungsart von den A- und B-Gitterplätzen sollte mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen möglich sein, da die Schwingungen $T_2(B)$ und $T_3(A)$ von der Masse entsprechender Ionen abhängig sind (siehe in Kapitel 3.1.2 die Abb.19).
Da für die B-Plätze die drei Erdalkaliionen einen relativ großen Radius besitzen, ist bei einer Kombination von Ba^{2+}, Sr^{2+} und Ca^{2+} miteinander, aus geometrischen Gründen zu erwarten, daß das größte dieser Ionen die A-Positionen bevorzugt. Solange also keine exakte Kenntnis der Besetzung der Plätze vorliegt, wird in der Schreibweise der Formeln die Reihenfolge (Ba - Sr - Ca) verwendet.
Durch Analysen der einzelnen Verbindungen lassen sich deren Stöchiometrien bestätigen (vgl. hierzu auch Kapitel 2.4).

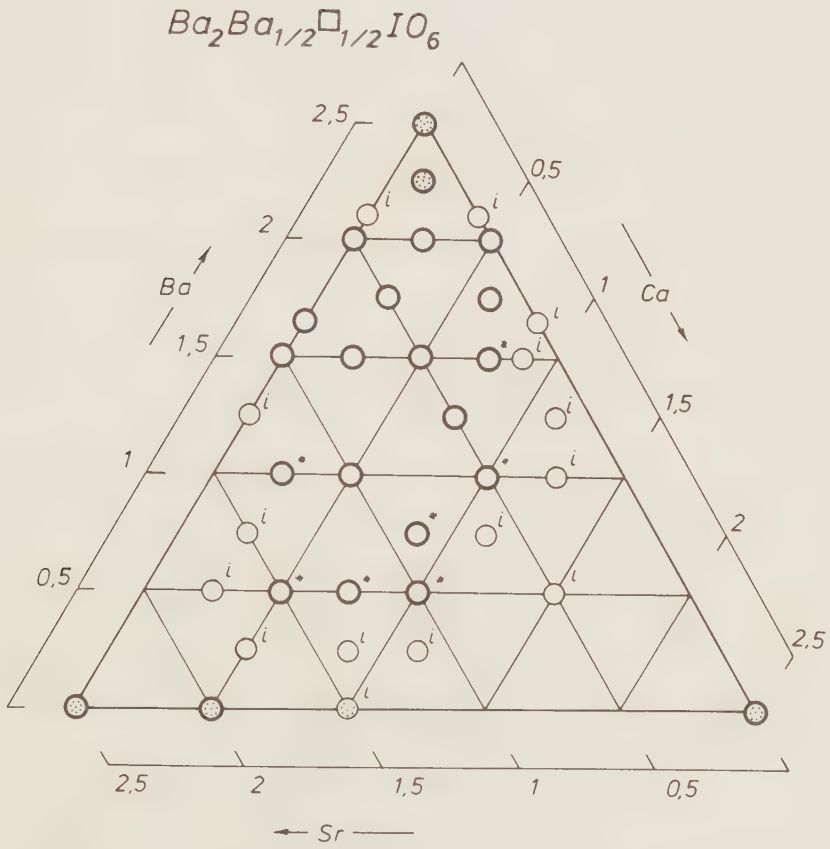
4. 2. 1 Darstellung und Analysen

Die Trockenmethode (TM) mit den Edukten $Ba_2I_2O_9 \cdot 3\ H_2O$, $Sr_2I_2O_9 \cdot 3\ H_2O$ und $Ca_2I_2O_9 \cdot 8\ H_2O$ <64> führte nicht zu den erwünschten Produkten.
Auch die Naßmethode (NM) ergab keine homogenen, der gesuchten Stöchiometrie entsprechenden Verbindungen.

Bei den Darstellungsversuchen nach der Jodatmethode (JM) wurden als Edukte im allgemeinen die Erdalkali-Nitrate verwendet. Die Reaktionstemperatur bzw. -zeit betrug (6 bis 10) x 980 °C/8 min und dann (2 bis 6) x 1020 °C für 6 Minuten.
Bei einer Variation der Edukte, wie z.B. die Verwendung von Carbonaten, Hydroxiden oder Jodaten, ergaben sich stets gleiche Endprodukte. Sie werden im weiteren nicht getrennt aufgeführt.

In der Abb.27 ist eine graphische Anordnung der in diesem Abschnitt beschriebenen Präparate dargestellt. Hierbei stellen die (◯) - Kreise homogene, kubische Verbindungen dar. Produkte, die nur kurze Zeit, im Mittel bis zu 5 Tagen, homogen und stabil waren, werden mit einem Stern (◯*) versehen.

Abbildung 27: Dreiecksdiagramm



Die gefundenen hexagonalen Perowskite sind mit einem (⊛) - Kreis abgebildet. Inhomogene Präparate werden durch (^{i}) dargestellt.

Zur Bestätigung der Stöchiometrie wurden bei allen homogenen, kubischen Präparaten Gesamtanalysen mit der unter Kapitel 6.4.1 aufgeführten AES - Methode durchgeführt.
Die Ergebnisse, wie auch diejenigen der potentiometrischen Jodbestimmung (Kapitel 6.4.4) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Sie sind in der Tab.22 aufgeführt. Zusätzlich sind dort noch die nach Kapitel 6.4.6 ermittelten Dichtewerte im Vergleich zu den Röntgendichten mit aufgenommen. Sie zeigen entsprechend ihrer experimentellen Fehlerschranke von - 1% bis - 3% recht gute Übereinstimmung.
Die Bestimmung des Oxydationsgrades von I^{VII} nach Kapitel 6.4.5 lieferte stets Werte zwischen '$6{,}9_5$' und '$7{,}0_3$'.

Abbildung 28: Ausschnitt des Dreiecksdiagrammes mit den einzelnen Reihen

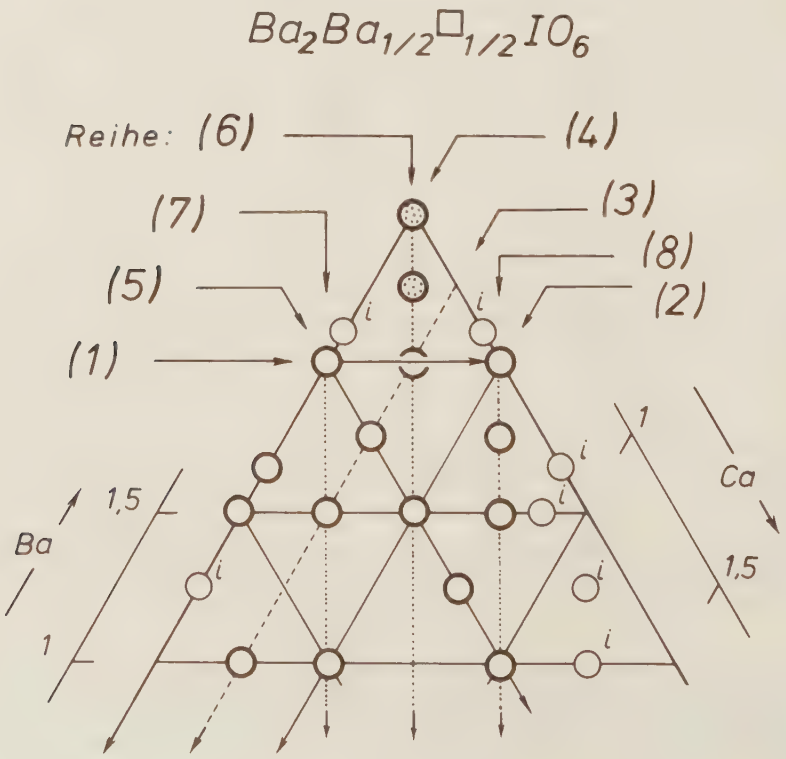


Tabelle 23: Gitterkonstanten (in Å)

(1) $Ba_2\ Sr_{1/2\cdot(1-x)}\ Ca_{1/2\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 0	: c =	$8{,}48_4$	Ba_2	$Sr_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$
1/2	:	$8{,}42_7$	Ba_2	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}$
1	:	$8{,}37_1$	Ba_2	$Ca_{1/2}$

(2) $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{2x}\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 1/4	: c =	$8{,}33_4$	$Ba_{3/2}Sr_{1/2}$	$Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$
1/2	:	$8{,}29_9$	Ba Sr	$Ca_{1/2}$
3/4	:	$8{,}26_0$	$Ba_{1/2}Sr_{3/2}$	$Ca_{1/2}$
7/8	:	$8{,}24_0$ i)	$Ba_{1/4}Sr_{7/4}$	$Ca_{1/2}$

(3) $Ba_{9/4\cdot(1-x)}\ Sr_{2x\ +\ 1/4}\ Ca_{1/4}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 2/9	: c =	$8{,}40_0$	$Ba_{7/4}Sr_{1/4}$	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}\ \square_{1/2}\ IO_6$
1/3	:	$8{,}37_4$	$Ba_{3/2}Sr_{1/2}$	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}$
5/9	:	$8{,}31_2$ i)	Ba Sr	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}$
2/3	:	$8{,}28_4$ i)	$Ba_{3/4}Sr_{5/4}$	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}$
7/9	:	$8{,}25_5$ i)	$Ba_{1/2}Sr_{3/2}$	$Sr_{1/4}Ca_{1/4}$

(4) $Ba_{5/2\cdot(1-x)}\ Sr_{5/2\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 4/25	: c =	$8{,}48_4$ i)	Ba_2	$(\ Ba_{1/10}Sr_{2/5}\ )\ \square_{1/2}\ IO_6$
1/3	:	$8{,}43_4$	$Ba_{5/3}Sr_{1/3}$	$Sr_{1/2}$
2/5	:	$8{,}40_7$ i)	$Ba_{3/2}Sr_{1/2}$	$Sr_{1/2}$
1/2	:	$8{,}36_5$ i)	$Ba_{5/4}Sr_{3/4}$	$Sr_{1/2}$

(5) $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{1/2}\ Ca_{2x}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 3/8	: c =	$8{,}30_5$	$Ba_{5/4}Sr_{1/2}Ca_{1/4}$	$Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$
1/2	:	$8{,}30_3$	$Ba\ Sr_{1/2}Ca_{1/2}$	$Ca_{1/2}$
3/4	:	$8{,}30_0$ i)	$Ba_{1/2}Sr_{1/2}\ Ca$	$Ca_{1/2}$

(6) $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{1/2\cdot(1+2x)}\ Ca_x\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 3/4	: c =	$8{,}25_7$	$Ba_{1/2}Sr\ _{5/4}Ca_{1/4}$	$Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$
7/8	:	$8{,}25_0$ i)	$Ba_{1/4}Sr_{11/8}Ca_{3/8}$	$Ca_{1/2}$

(7) $Ba_{5/2\cdot(1-x)}\ Sr_{5/4\cdot x}\ Ca_{5/4\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 7/10	: c =	$8{,}29_8$	$Ba_{3/4}Sr_{7/8}Ca_{3/8}$	$Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$
4/5	:	$8{,}29_5$	$Ba_{1/2}\ Sr\ \ Ca_{1/2}$	$Ca_{1/2}$
9/10	:	$8{,}29_6$ i)	$Ba_{1/4}Sr_{9/8}Ca_{5/8}$	$Ca_{1/2}$

Tabelle 23: Gitterkonstanten (Fortsetzung)

(8) $Ba_{2(1-x)}\ Sr_x\ Ca_x + 1/2\ \square_{1/2}\ IO_6$:

x = 1/8 : **c** = 8,31$_6$	$Ba_{7/4}Sr_{1/8}Ca_{1/8}$	$Ca_{1/2}\square_{1/2}\ IO_6$	
1/4 : 8,30$_7$ i)	$Ba_{3/2}Sr_{1/4}Ca_{1/4}$	$Ca_{1/2}$	
5/8 : 8,30$_0$ i)	$Ba_{3/4}Sr_{5/8}Ca_{5/8}$	$Ca_{1/2}$	

(-) Weitere Verbindungen :

a) kubische Gitterkonstanten

8,37$_0$ i)	Ba_2	$Ba_{1/10}Ca_{2/5}\square_{1/2}\ IO_6$	
8,37$_2$ i)	$Ba_{5/3}$	$Ca_{1/3}$	$Ca_{1/2}$
8,30$_9$ i)	$Ba_{3/2}Sr_{1/8}Ca_{3/8}$		$Ca_{1/2}$
8,30$_1$ i)	Ba	$Sr_{1/4}Ca_{3/4}$	$Ca_{1/2}$
8,35$_2$ i)	$Ba_{5/4}Sr_{1/8}Ca_{5/8}$		$Ca_{1/2}$

b) hexagonale (24 L)-Gitterkonstanten

a = 10,45$_2$ Å	**c** = 58,4$_9$ Å	(Ba_2)($Ba_{1/4}Sr_{1/8}Ca_{1/8}$) $\square_{1/2}\ IO_6$
		($Sr_{3/2}Ca_{1/2}$)($Ca_{1/2}$) $\square_{1/2}\ IO_6$
10,00	56,9	ist zwei-phasig i)
9,63	54,7	

c) Vergleich von hexagonalen I^{7+}- und Re^{7+}-Perowskiten (in Å)

Verbindungen		M^{VII}=	$I^{7+}(d^{10})$		$Re^{7+}(d^0)$		
			a	**c**	**a**	**c**	
Ba_2	$Ba_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$		10,47$_0$	58,4$_9$	-	-	
					10,4	58,4	<7>
Sr_2	$Sr_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$		10,02$_7$	56,9$_5$	9,95$_2$	56,8$_8$	
					9,96	56,9	<7>
Sr_2	$Ca_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$		9,92$_6$	56,8$_9$	-	-	
					9,87	55,8	<7>
Ca_2	$Ca_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$		9,63$_1$	54,7$_2$	-	-	
					9,56	54,8	<7>

i) inhomogene Präparate

4. 2. 2 Röntgenographische Daten

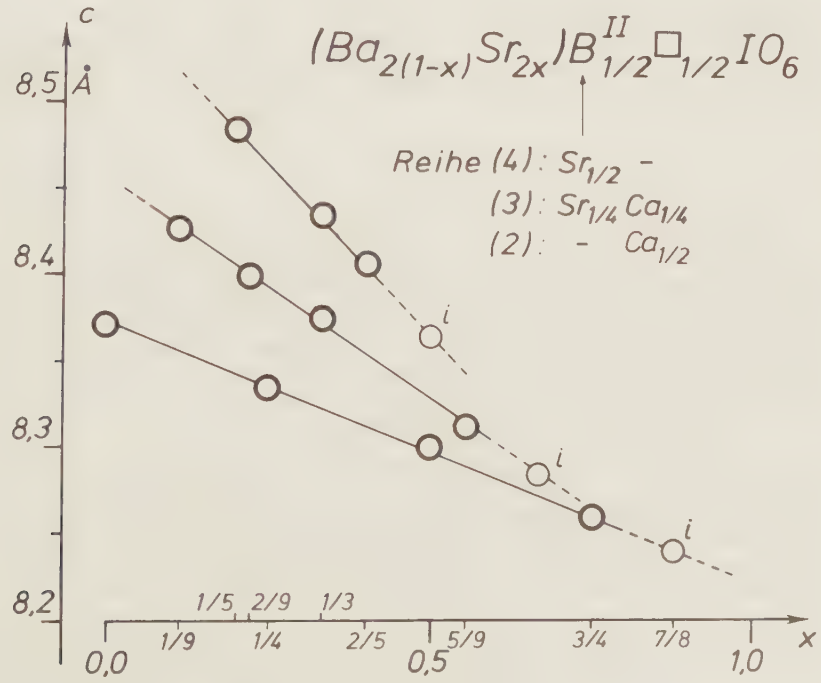
Die nach Kapitel 6.2 durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen erbrachten Zählrohraufnahmen, die Linienmuster von Perowskiten mit kubischer (○, ○*) bzw. mit einer hexagonalen (24 L) - Struktur (⊙) zeigten. Ihre Gitterkonstanten sind in der Tab.23 aufgeführt.
Zur Betrachtung des gesamten Systemes werden verschiedene Schnitte durch das in der Abb.28 dargestellte Dreiecksdiagramm gelegt.

Bei Ersatz des größeren Sr^{2+}-Ions auf einem B-Platz durch das kleinere Ca^{2+}-Ion ergibt sich die Reihe:

(1) : $Ba_2\ Sr_{1/2(1-x)}\ Ca_{1/2\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$

Die zu erwartende lineare Abnahme der Gitterkonstanten ist in der Abb.30 dargestellt. Die Substitution des großen Ba^{2+}-Ions durch das kleinere Sr^{2+}-Ion führt ebenfalls zu linearen Abhängigkeiten. Sie sind für die Reihen (2) bis (4) in der Abb.29 dargestellt.

Abbildung 29: Gitterkonstanten



Wie die Untersuchungen zeigten, läßt sich in den in der Abb.29 dargestellten Meßreihen (**2** , **3** und **4**) ein Bereich finden, in dem eine homogene, kubische Perowskitform existiert. Die entsprechenden Reihen lauten:

(**2**) : $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{2x}\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($0 \leqslant x \leqslant 3/4$)

(**3**) : $Ba_{9/4\cdot(1-x)}\ Sr_{2x+\ 1/4}\ Ca_{1/4}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($1/9 \leqslant x \leqslant 5/9$)

(**4**) : $Ba_{5/2\cdot(1-x)}\ Sr_{5/2\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($1/5 \leqslant x \leqslant 2/5$)

Wird das Ba^{2+}-Ion durch das bereits verhältnismäßig kleine Ca^{2+}-Ion ersetzt, so lautet die Reihe:

(**5**) : $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{1/2}\ Ca_{2x}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($0 \leqslant x \leqslant 1/4$)

Wie die Abb.30 zeigt, stehen die Gitterkonstanten in einer linearen Beziehung, wobei jedoch für $x > 1/4$ keine weitere Abnahme der Gitterkonstante mehr stattfindet.
Dieser Sachverhalt läßt einen Platztausch von Ca^{2+} mit Sr^{2+} vermuten, welches sich durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen (siehe Kapitel 4.2.4) belegen läßt.

Zur weiteren Veranschaulichung werden aus dem Dreiecksdiagramm (Abb.28) die Gitterkonstanten der Schnitte (**6**) und (**7**) in der Abb.31 dargestellt. Hierbei wurde zur besseren Übersicht die Kurve der Reihe (**7**) um 0,1 Å, die der Reihe (**8**) um -0,1 Å in **c**-Richtung verschoben.

(**6**) : $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{1/2\cdot(1+2x)}\ Ca_{x}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($0 \leqslant x \leqslant 3/4$)

(**7**) : $Ba_{5/2\cdot(1-x)}\ Sr_{5/4\cdot x}\ Ca_{5/4\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$ ($1/5 \leqslant x < 4/5$)

Hier ist eine deutliche Krümmung der Kurven zu erkennen. Dieses deutet, wie in (**5**) auf eine gezielte Besetzung der A- und B-Positionen durch Ba^{2+}, Sr^{2+} und Ca^{2+} hin. So wird Ba^{2+} nur auf A-Plätze, Sr^{2+} sowohl auf A-, wie auch auf B-Plätze eingebaut. Das kleine Ca^{2+} dagegen bevorzugt bis zur vollständigen Besetzung den B-Platz und belegt erst dann A-Plätze. Diese Annahme läßt sich sowohl schwingungsspektroskopisch (Kapitel 4.2.4), als auch röntgenographisch (Kapitel 4.2.3) nachweisen.

Es zeigt sich auch, daß ein solches A-Gitter nur einen geringen Anteil an Ca^{2+}-Ionen toleriert, d.h. 1/4 der A-Positionen können maximal von Ca^{2+} beansprucht werden ($Ca^{2+}_{max} = 0,5$). Hierbei ändert sich auch die entsprechende Gitterkonstante nur geringfügig.

Abbildung 30: Gitterkonstanten der Reihen (1) und (5)

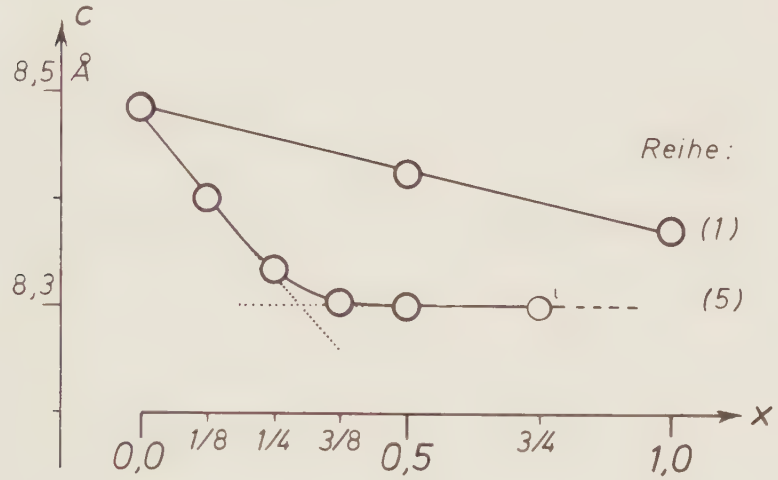
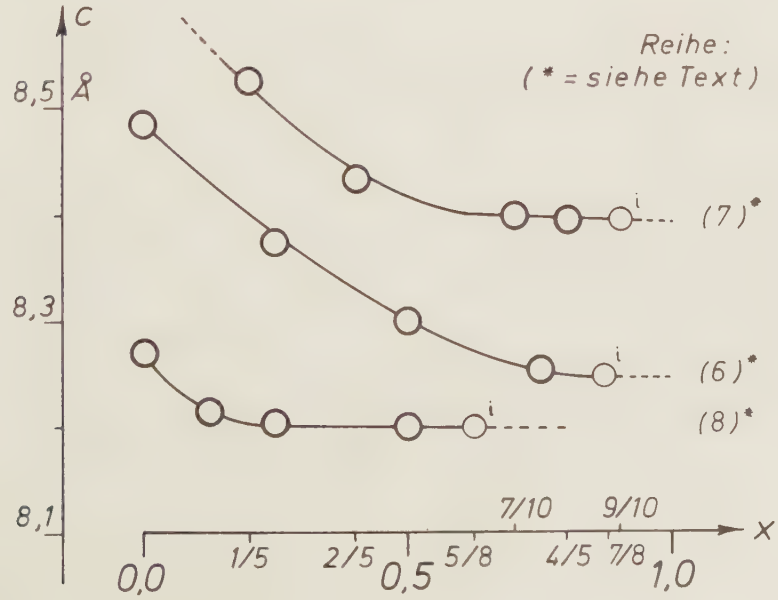


Abbildung 31: Gitterkonstanten der Reihen (6) und (7)



4. 2. 3 Intensitätsberechnungen

4. 2. 3. 1 Kubische $A_2 B_{1/2} \square_{1/2} IO_6$ - Perowskite

Zur Strukturaufklärung sollten Intensitätsberechnungen durchgeführt werden, wobei die Raumgruppe Fm3m Verwendung fand.
Die mittels eines Rechenprogrammes gewonnenen Intensitäten I_c und die nach Kapitel 6.3 ermittelten experimentellen Daten I_o konnten dann mit Hilfe des **R'** - Faktors verglichen werden.
Für die kubischen Perowskite obiger Stöchiometrie fanden alle Reflexe bis $2\vartheta = 70^\circ$ Verwendung. Die Ergebnisse einer solchen Bestimmung sind für die Reihen (2) und (4) in der Tab.25 zusammengefaßt, und in Tab.24 teilweise einzeln aufgeführt.

Tabelle 24: I_c/I_o - Werte kubischer $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$-Perowskite

R.G.: Fm3m

			$Ba_2B^{II}_{1/2}\square_{1/2}IO_6$						$(BaSr)Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$			
mit B = O;			B^{II} = Ca^{2+}		Sr^{2+}		Cd^{2+}		B = O		B = 1	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
1	1	1	174	220	99	142	63	87	223	255	232	235
2	0	0	50	56	24	30	13	22	11	18	12	16
2	2	0	1000	1012	1000	1016	1000	1011	1000	1063	1000	978
3	1	1	99	96	56	52	35	37	127	121	124	111
2	2	2	123	131	89	98	70	77	100	88	97	81
4	0	0	334	342	328	337	319	321	355	352	335	324
3	3	1	44	39	25	20	16	11	57	44	52	41
4	2	0	28	32	14	10	8	17	8	-	8	-
4	2	2	403	399	407	403	402	414	400	394	356	362
5	1	1	26	> 50	14	> 35	9	> 12	32	> 56	28	> 51
3	3	3	9		5		3		11		9	
4	4	0	204	197	202	195	196	179	214	216	180	199
5	3	1	33	41	19	29	12	19	43	53	35	49
4	4	2	12	> 6	6	> 4	4	> -	4	> -	3	> -
6	0	0	3		2		1		1		1	
6	2	0	176	169	178	171	175	157	174	158	138	146
5	3	3	12	7	7	-	4	-	15	-	12	-
6	2	2	36	22	25	10	19	23	27	32	21	30
4	4	4	68	51	67	52	66	56	71	73	53	67
5	5	1	9	> 19	5	> 9	3	> -	12	> 26	9	> 24
7	1	1	9		5		3		12		9	
6	4	0	8	-	4	-	3	-	3	-	2	-
6	4	2	218	188	218	188	217	198	217	167	153	154
			R' =	$7,1_0$ %	$7,7_3$ %		$6,6_1$ %		$8,6_6$ %		$6,6_2$ %	
			R'(ÜS) =	$15,2_0$ %	$26,8_0$ %		$23,4_9$ %		$14,8_6$ %		$12,1_8$ %	

Tabelle 25: Intensitätsberechnungen (F m 3 m)
R' in %

Reihe (2): $Ba_{2(1-x)}\ Sr_{2x}\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$

	Stöchiometrie	R'	R'(ÜS)	R'	R'(ÜS)	R'	R'(ÜS)
		B = 0		B = 1		B = 1,5	
x = 0 :	$(Ba_2\ \ldots)$	$7{,}1_0$	$15{,}2_0$	$8{,}0_1$	$10{,}5_5$	-	-
1/4 :	$(Ba_{3/2}Sr_{1/2}\ \ldots)$	$7{,}8_9$	$11{,}9_4$	$6{,}8_7$	$10{,}4_9$	$8{,}3_7$	$12{,}3_3$
1/2 :	$(Ba\ Sr\ \ldots)$	$8{,}6_6$	$14{,}8_6$	$6{,}6_2$	$12{,}1_8$	-	-
3/4 :	$(Ba_{1/2}Sr_{3/2}\ \ldots)$	$16{,}4_7$	$15{,}9_5$	$9{,}5_5$	$12{,}0_1$	$6{,}6_4$	$10{,}3_0$

Reihe (4): $Ba_{5/2\cdot(1-x)}\ Sr_{5/2\cdot x}\ \square_{1/2}\ IO_6$

	Stöchiometrie	R'	R'(ÜS)	R'	R'(ÜS)	R'	R'(ÜS)
		B = 0		B = 1		B = 1,5	
x = 1/5 :	$(Ba_2\ \ldots)$	$7{,}7_3$	$26{,}8_0$	$7{,}9_3$	$23{,}7_7$	-	-
1/3 :	$(Ba_{5/3}Sr_{1/3}\ \ldots)$	$9{,}2_6$	$25{,}8_9$	$7{,}6_2$	$22{,}2_4$	$10{,}3_7$	$24{,}9_8$
2/5 :	$(Ba_{3/2}Sr_{1/2}\ \ldots)$	$12{,}4_7$	$24{,}1_4$	$7{,}1_8$	$21{,}5_5$	$7{,}8_2$	$22{,}1_4$

Platztausch zwischen A- und B-Positionen

a) ohne Platztausch:

$Ba_2\ (Ca_{0,5}\square_{0,5})\ IO_6$: $7{,}1_0$ % (bzw. $Ba_2\ Sr_{0,5}\square_{0,5}\ IO_6$) ($7{,}7_3$ %)

b) ($Ba \longleftrightarrow B^{II}$) - Platztausch:

$(Ba_{1,96}B^{II}_{0,04})(Ba_{0,04}B^{II}_{0,46}\square_{0,5})\ IO_6$: $8{,}0_0$ % ($7{,}7_7$ %)

bis $(Ba_{1,0}B^{II}_{0,5})(Ba_{0,5}\square_{0,5})\ IO_6$: $31{,}7_1$ % ($16{,}7_4$ %)

c) ($Ba \longleftrightarrow B^{II}, \square$) - Platztausch:

$(Ba_{1,96}B^{II}_{0,02}\square_{0,02})(Ba_{0,04}B^{II}_{0,48}\square_{0,48})\ IO_6$: $8{,}4_6$ % ($7{,}8_7$ %)

bis $(Ba_{1,0}B^{II}_{0,5}\square_{1/2})(Ba_{1,0})\ IO_6$: $40{,}4_3$ % ($28{,}0_4$ %)

d) ($Ba \longleftrightarrow \square$) - Platztausch:

$(Ba_{1,96}\square_{0,04})(Ba_{0,04}B^{II}_{0,5}\square_{0,46})\ IO_6$: $14{,}0_2$ % ($7{,}8_3$ %)

$(Ba_{1,5}\square_{0,5})(Ba_{0,5}B^{II}_{0,5})\ IO_6$: $37{,}3_0$ % ($26{,}6_3$ %)

Zur Verfeinerung des R' - Wertes standen als Parameter, sowohl ein etwaiger Platztausch von (A) ⟷ (B), wie auch die Erhöhung eines Temperaturfaktors B zur Verfügung. Auf eine Verfeinerung der Sauerstoffparameter in ('24e' : x 0 0 mit x = 1/4) wurde verzichtet.
Es erhielten alle Atome im Kristallverband vorerst den Temperaturfaktor B = 0, welches bei einer "idealen" Besetzung (vgl. hierzu Kapitel 4.2) der A- und B-Plätze schon zu relativ niedrigen R' - Werten von 7 bis 10 % führte. Hierbei verteilten sich die Lücken □ und die B^{II}-Ionen statistisch über die B-Positionen ('4b').

Am Beispiel der Verbindungen $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bzw. $Ba_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ soll nun gezeigt werden, wie sich ein Platztausch auf die entsprechenden R'-Faktoren auswirkt. Die dabei ermittelten Ergebnisse sind in der Tab.24 zusammengestellt.

Deutlicher als die Sr-haltige Verbindung reagiert $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ auf eine der drei Platztauschmöglichkeiten, wobei aber für beide Verbindungen keinerlei Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktors zu finden war.

Ein weiteres Beispiel, ($BaSrCa_{1/2}\square_{1/2}IO_6$) aus der Reihe (2), mit einem geringen R'-Wert von $8{,}6_6$ %, zeigt schon bei einem Platztausch von nur 0,04 Ca^{2+} nach (A) und 0,04 Sr^{2+} nach einem B-Platz eine Verschlechterung auf $9{,}0_0$ %. Bei einem vollständigen Platztausch von Ca^{2+} ⟷ Sr^{2+} ergibt sich eine Erhöhung auf $16{,}8_4$ %. Eine Temperaturfaktor-Erhöhung für alle Atome auf B > 1 ergab für die Reihe (2) Verbesserungen des Zuverlässigkeitsfaktors um (1 - 10 %); nur für $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ degegen eine geringe Verschlechterung.

Wie aus der Tab.25 zu ersehen ist, scheint mit zunehmenden Sr-Gehalt ein höherer Temperaturfaktor B nötig zu sein, um niedrige R' - Werte zu erhalten. Auch in der Reihe (4) erbrachte die Erhöhung von B auf 1 eine Verbesserung des R'-Faktors bei zunehmenden Sr-Gehalt; jedoch zeigte sich hier, daß bei einem Platztausch Ba(A) ⟷ Sr(B) von bis zu 0,08 Atomen für x = 1/3, bzw. 0,04 Atomen bei x = 2/5 für B = 0 R' - Werte von $7{,}8_2$ % bzw. $8{,}9_4$ % erreicht wurden. Ein weiterer Platztausch, bzw. eine Erhöhung des Temperaturfaktors verschlechterte R' sofort wieder.

Werden allein die Intensitäten der Überstrukturreflexe betrachtet, so ergibt sich ein Maß für die Kationenordnung zwischen $(B, \square)_{stat.}$- und I^{7+}-Ionen. Die so ermittelten R'(ÜS)-Werte sind ebenfalls in der Tab.25 mitaufgeführt.
Auffallend ist daß sich R'(ÜS)-Werte für die Reihe (2) von 10 bis 15 % ergaben, wogegen sie für die Reihe (4) im Bereich von 21 bis 27 % lagen. Es sollte sich aber bei einer Abweichung von

der vollständigen (1:1) - Ordnung eine Verringerung der Intensitäten der Überstrukturreflexe bemerkbar machen, dh. es muß dann $\mathbf{I_o}(\ddot{U}S) < \mathbf{I_c}(\ddot{U}S)$ sein. Ist dagegen $\mathbf{I_o}(\ddot{U}S) > \mathbf{I_c}(\ddot{U}S)$, so deutet dies auf Oktaederkippungen hin. Da diese Überlegungen erst relevant werden, wenn sich der $\mathbf{R^*}(\ddot{U}S)$-Faktor um 70 % bewegt und im vorliegenden Falle keine so hohen Faktoren errechnet wurden, lassen sich keine gezielten Aussagen machen.

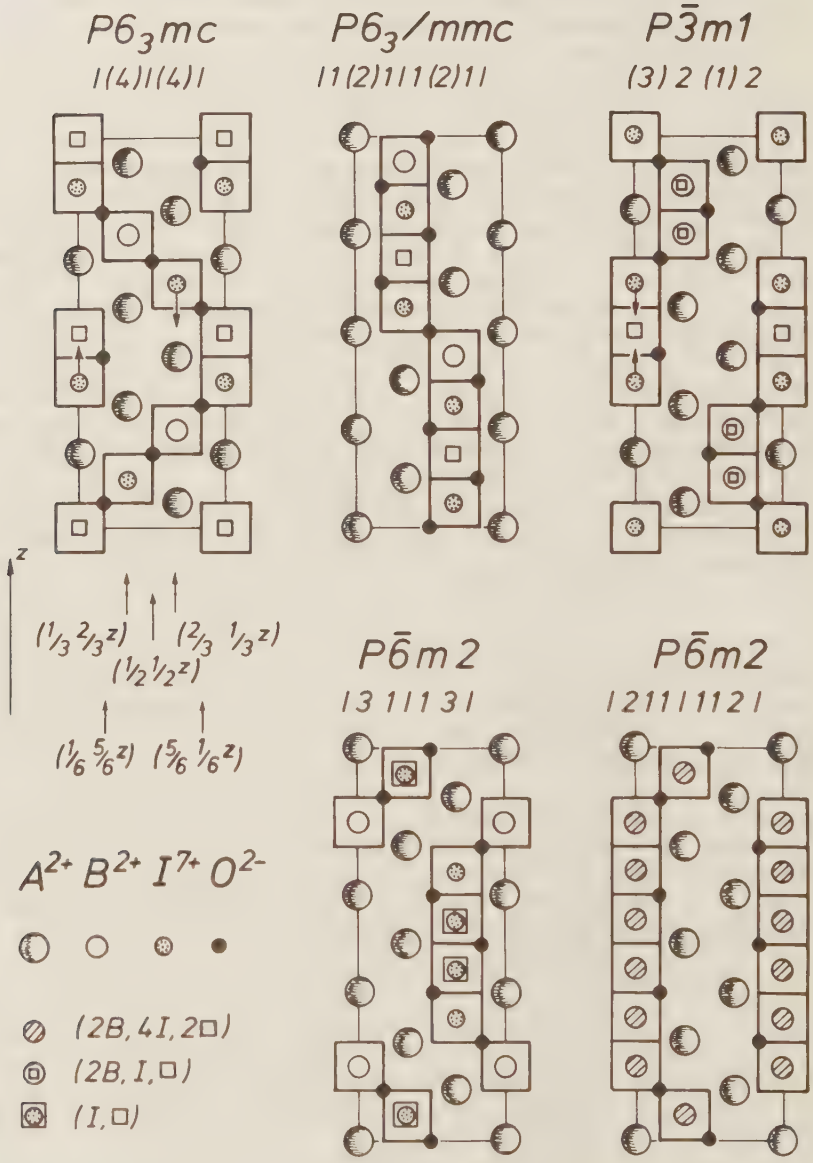
Um nun festzustellen, ob eine Ordnung der B-Ionen mit den Lücken □ eine Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktors ergibt, wurden weitere Berechnungen durchgeführt. Hierzu fand die Raumgruppe P4/mmm (vgl. Kapitel 2.3) Verwendung, wobei weitere mögliche Raumgruppen z.B. P422 und P$\bar{4}$2m sind.
Am Beispiel des $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}I0_6$ wurden die Lücke □ und das B-Ion vollständig geordnet eingebaut. Hierbei besetzte das Ca^{2+}-Ion die Lage (0 0 1/2) mit einem Besetzungsfaktor von 1.0; die Lücke □ lag auf (1/2 1/2 0), wobei der Besetzungsfaktor naturgemäß (0.0) war. Abgekürzt lautet das eben beschriebene Modell (1.0/0.0).

Nun ergab die Berechnung des $\mathbf{R^*}$-Wertes für die Raumgruppe P4/mmm eine Verschlechterung nach $8,5_0$ %, gegenüber $7,1_0$ % (Fm3m). Auch eine geringe Verschiebung der Ba(A)-Ionen in Richtung auf die Lücken von 0,250 nach 0,245 erbrachte keinerlei Verbesserungen ($8,7_6$ %).
Eine Verringerung der Besetzung von Ca^{2+} in der (0 0 1/2)-Position von (1.0/0.0) über (0.8/0.2) mit $R^* = 7,5_1$ % nach (0.5/0.5) führt wieder zur statistischen Verteilung von Ca^{2+}-Ionen und den Lücken. Der hier gefundene $\mathbf{R^*}$-Wert von $7,0_1$ % entspricht demjenigen von Fm3m.

Werden nun bei einer partiellen Ordnung von (0.8/0.2) die Ba(A)-Ionen geringfügig nach 0,245 verschoben, so läßt sich zwar $\mathbf{R^*}$ auf $7,1_3$ % erniedrigen, jedoch gewinnen zusätzliche Reflexe, die im Röntgendiagramm nicht erkennbar sind an Intensität. Eine weitere Verschiebung der Ba-Ionen verschlechtert deshalb $\mathbf{R^*}$ sofort wieder.

Somit scheint sich zu bestätigen, daß sich die (B^{II}, □) statistisch über die B-Positionen verteilen, wobei auch ein partielles Ordnungsprinzip, bzw. eine geringfügige Verschiebung der A-Ionen möglich erscheint.
Für weitere Verbindungen dieser Klasse wurden in der Raumgruppe P4/mmm entsprechende Ergebnisse gefunden. Sie sind nicht explizit aufgeführt.

Abbildung 32: Atomlagen der verschiedenen Sequenzen für $Ba_8B_2I_4\square_2O_{24}$



4. 2. 3. 2 Hexagonale $A_2 B_{1/2} \square_{1/2} IO_6$ - Perwoskite

Als zweite Gruppe ergaben sich in dem Dreiecksdiagramm (Abb.27) neben den eben behandelten kubischen Verbindungen auch einige hexagonale Strukturen, wie sie in der Tab.23 aufgeführt sind.

In den hexagonalen Verbindungen $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, $Sr_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ und $Ca_4Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ ließen sich die meisten Röntgenreflexe durch eine (8 L) -Schichtenstruktur indizieren.

Mit Hilfe eines (24 L)-Types erfüllen alle Reflexe die Rhomboederbedingung (- h + k + l = 3n), wobei die '0 3 0'- und '1 1 15' - Reflexe die größte Intensität besitzen. Eine solche Stapelfolge läßt sich somit mit $a_{24L} = \sqrt{3}\cdot a_{8L}$, sowie $c_{24L} = 3\cdot c_{8L}$ wiedergeben. So wird z.B. aus dem $('0\ 0\ 4')_{8L}$ - Reflex der $('0\ 0\ 12')_{24L}$ - Reflex, welcher die oben erwähnte Rhomboederbedingung erfüllt.

Zur Intensitätsberechnung wurde ein (8 L) - Baustein verwendet, wie dies an der Verbindung $Ba_4BaRe_2\square O_{12}$ in <7> gezeigt wurde. Hierbei ergaben sich nach <10> folgende fünf verschiedene Sequenzen für eine (8 L) - Schichtenstruktur.

$P6_3/mmc$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{3}m1$
| (4) | (4) |	| 3 1 | 1 3 |	(3) 2 (1) 2
| 1 (2) 1 | 1 (2) 1 |	| 2 1 1 | 1 1 2 |	

Für diese Stapelfolgen ließen sich Intensitätsberechnungen durchführen, wobei alle benötigten und beobachteten Röntgenreflexe bis $2\vartheta = 60^\circ$ herangezogen wurden. Die Auswertung geschah nach Kapitel 6.3. Hierbei war jedoch zu beachten, daß ein zu starkes Verreiben des Präparates zu eine Intensitätsabnahme der 'h k 0' - Reflexe, sowie zu einer Intensitätszunahme der '0 0 l' - Reflexe führte.

In den einzelnen, oben erwähnten Stapelfolgen erhielten alle Atome den Temperaturfaktor B = 0. Ebenso wurde zunächst auf den B- und M-Positionen die Lücke $\square$, das B^{II}-Ion und das I^{7+}-Ion statistisch verteilt.

Die Atomlagen sind in der Tab.26 aufgeführt. Hierbei geschah die Beschreibung der statistischen Besetzung der (B, M) -Positionen durch "..(B)". Ebenso sind in der Tab.26 nicht alle Sauerstoffparameter aufgeführt, wurden aber bei der Berechnung des R' - Wertes benutzt. Die zu diesen Atomlagen gehörenden Stapelfolgen sind in der Abb.32 als Strukturausschnitte dargestellt. Hierbei wurden die benötigten Sauerstoffparameter verstärkt hervorgehoben.

Für die einzelnen Beispiele ergab die Berechnung des R' - Faktors für die Verbindung $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ folgende Ergebnisse:

R.G. und Stapelfolge	statistische Verteilung von □, B und M	erster Verfeinerungsschritt
$P6_3mc$	|(4)|(4)|	$44,0_7$ %	$27,3_3$ %
$P6_3/mmc$	|1(2)1|1(2)1|	$78,4_9$ %	$56,2_6$ %
$P\bar{6}m2$	|31|13|	$80,4_7$ %	$64,3_7$ %
	|211|112|	$82,2_4$ %	-
$P\bar{3}m1$	(3)2(1)2	$56,1_7$ %	$43,4_2$ %

Für einzelne der Stapelvarianten wurden Verfeinerungen berechnet, wobei die statistische Verteilung der $B^{II}(Sr^{2+})$-Ionen, der Lücke □ und der $M(I^{7+})$-Ionen auf entsprechenden Positionen aufgehoben wurde. Hierbei mußte auch die Raumgruppe $P6_3/mmc$ nach $P6_3mc$ erniedrigt werden. Die so erhaltenen **R'** - Faktoren sind in obiger Tabelle unter "Verfeinerungsschritt" aufgeführt. Die mit dem kleinsten **R'** - Faktor behafteten Strukturvorschläge wurden anschließend verfeinert. Hierbei konnten die idealen Lagen des Sauerstoffes wegen deren geringen Streubeitrages beibehalten werden.

Zuerst wurde in $P\bar{3}m1$ mit (3)2(1)2 das $M(I^{7+})$-Ion auf die Lücke hinbewegt. Hierbei mußte in der Lage '2c' der Parameter z von 3/8 = 0,375 auf 0,396 erhöht werden. Dabei verringerte sich der Zuverlässigkeitsfaktor **R'** von $43,4_2$ % auf $37,8_5$ %. Andere Verfeinerungen, wie z.B. Bewegungen der A-Atome oder auch die Einführung eines erhöhten Temperaturfaktors ergaben keine weiteren Verbesserungen des R' - Wertes.

Wurde dagegen in $P6_3mc$ mit |(4)|(4)| die Position der $M(I^{7+})$-Ionen zur Lücke hin verschoben, so war eine deutliche Erniedrigung des **R'** - Wertes erkennbar. Hierbei wurde M(1), siehe Abb.32, in '2a' von 3/8 nach 0,398 gebracht, wobei sich **R'** von $27,3_3$ % nach $12,0_3$ % verbesserte. Eine weitere Verschiebung von M(2) in '2b' mit z = 1/8 (0,125) nach 0,123 verringerte den Zuverlässigkeitsfaktor noch auf $11,8_4$ %.

Für die Verbindung $\mathbf{Sr_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6}$ ließen sich ebenfalls für die Stapelfolge |(4)|(4)| Berechnungen durchführen. Hierbei lag **R'** bei einer statistischen Verteilung von □, Ca^{2+}-Ionen und $M(I^{7+})$-Ionen bei $47,5_1$ %. Eine Verfeinerung durch Positionierung, wie am obigen Beipiel gezeigt, ergab eine **R'** - Wert-Erniedrigung auf $29,3_7$ %. Wurde nun auch hier M(1) hin zur Lücke geschoben, wobei sich z = 3/8 nach 0,402 änderte, verringerte sich R' weiter auf $12,3_3$ %.
Für beide Verbindungen, $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ und $Sr_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, erbrachte die Einführung von Temperaturfaktoren, wie auch eine Verschiebung der A-Ionen keine Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktors.

Zuletzt wurde eine Berechnung der **R'**-Werte für $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ und $Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ gemacht. Verwendung fand der Strukturvorschlag |(4)|(4)|, zusammen mit einer statistischen Verteilung von □, B- und I^{7+}-Ionen. Die gefundenen **R'** - Werte von $93,4_4$ %

($78{,}5_2$ %) für $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ ($Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$) lagen für weitere Verfeinerungen relativ hoch. Es wurden keine weiteren Berechnungen durchgeführt.

Tabelle 26: Atomlagen der hexagonalen Perowskite

I) $P6_3/mmc$ (D^4_{6h}) Nr.194; Ordnungsgrad = 88

1.-te Stapelfolge : $|1(2)1|1(2)1|$
$A^-C^+A^-C^+A^+B^-A^+B^-A^O$ d.h. (c h h h c h h h)
ideale Lagen

2	A	in	'2a':	0 0 0 ; 0 0 1/2	
2	A	in	'2b':	0 0 1/4; 0 0 3/4	
4	A	in	'4f':	1/3 2/3 z;(1/2-z) 2/3 1/3 $\bar{z}$;(1/2+z)	(z = 1/8; 3/8)
je 4	..(B)	in	'4f':	1/3 2/3 z;(1/2-z) 2/3 1/3 $\bar{z}$;(1/2+z)	(9/16; 11/16)
6	0	in	'6g':	1/2 0 0; 0 1/2 0; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2; 1/2 1/2 1/2	
6	0	in	'6h':	x 2x 1/4; $2\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/4; x $\bar{x}$ 1/4; $\bar{x}$ $2\bar{x}$ 3/4; 2x x 3/4; $\bar{x}$ x 3/4	(x = 1/2)
12	0	in	'12k':	2x x z; $\bar{x}$ $2\bar{x}$ 1/2+z; $\bar{x}$ x 1/2+z; x 2x $\bar{z}$; x 2x 1/2-z; x $\bar{x}$ 1/2-z; $2\bar{x}$ $\bar{x}$ z; x $\bar{x}$ z; $2\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2-z; $\bar{x}$ $2\bar{x}$ $\bar{z}$; $\bar{x}$ x z; 2x x 1/2+z;	(x = 5/6) (z = 1/8)

II) Eine Symmetrieerniedrigung von $P6_3/mmc$ nach $P6_3mc$ (C^4_{6v}) Nr.186; Ordnungsgrad = 22

2.-te Stapelfolge : $|(4)|(4)|$
$C^+B^+A^+C^+B^-C^-A^-B^-C^O$ d.h. (c c c h c c c h)
ideale Lagen

2	A	in	'2a':	0 0 z;(z+1/2)	(z = 3/16)
je 2	A	in	'2b':	1/3 2/3 z 2/3 1/3 z+1/2	(5/16; 9/16; 15/16)
je 2	..(B)	in	'2a':	0 0 z;(z+1/2)	(0 ; 3/8)
je 2	..(B)	in	'2b':	1/3 2/3 z 2/3 1/3 z+1/2	(1/8; 3/4)
je 6	0	in	'6c':	x $\bar{x}$ z; $\bar{x}$ x z+1/2; x 2x z; $\bar{x}$ $2\bar{x}$ z+1/2; $2\bar{x}$ $\bar{x}$ z; 2x x z+1/2	(x = 1/6 und 1/2) (z = 1/16 3/16) (7/16) (13/16)

Tabelle 26: Atomlagen der hexagonalen Perowskite (Fortsetzung)

III) $P\bar{3}m1$ (D^3_{3d}) Nr.164; Ordnungsgrad = 42

3.-te Stapelfolge : (3) 2 (1) 2
$A^+B^+C^+A^-C^-B^+C^-B^-A^o$ d.h. (c c h c h h c h)

2	A	in	'2c':	0 0 z;($\bar{z}$) (z = 3/16)
je 2	A	in	'2d':	1/3 2/3 z; 2/3 1/3 $\bar{z}$ (1/16; 5/16; 9/16)
	..(B)	in	'1a':	0 0 0
	..(B)	in	'1b':	0 0 1/2
2	..(B)	in	'2c':	0 0 z;($\bar{z}$) (z = 3/8)
je 2	..(B)	in	'2d':	1/3 2/3 z; 2/3 1/3 $\bar{z}$ (3/4; 7/8)
je 6	0	in	'6i':	x $\bar{x}$ z; x 2x z; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ z; (x = 1/6 und 1/2)
				$\bar{x}$ x $\bar{z}$; $\bar{x}$ 2$\bar{x}$ $\bar{z}$; 2x x $\bar{z}$ (z = 7/16 3/16)
				(11/16; 15/16)

IV) $P\bar{6}m2$ (D^1_{3h}) Nr.187; Ordnungsgrad = 48

4.-te Stapelfolge : | 3 1 | 1 3 |
$A^+B^+C^+A^-C^+A^-C^-B^-A^o$ d.h. (c c h h h c c h)

	A	in	'1a':	0 0 0 ideale Lagen
	A	in	'1d':	1/3 2/3 1/2
2	A	in	'2g':	0 0 z;($\bar{z}$) (z = 3/8)
2	A	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (1/4)
2	A	in	'2i':	2/3 1/3 z;($\bar{z}$) (1/8)
2	..(B)	in	'2g':	0 0 z;($\bar{z}$) (3/16)
2	..(B)	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (1/16)
je 2	..(B)	in	'2i':	2/3 1/3 z;($\bar{z}$) (5/16; 7/16)
3	0	in	'3j':	x $\bar{x}$ 0 ; x 2x 0 ; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 0 (x = 1/2)
3	0	in	'3k':	x $\bar{x}$ 1/2; x 2x 1/2; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2 (x = 1/2)
je 6	0	in	'6n':	x $\bar{x}$ z; x 2x z; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ z; (x = 1/6; 1/2; 5/6)
				x $\bar{x}$ $\bar{z}$; x 2x $\bar{z}$; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ $\bar{z}$ (z = 1/8; 3/8; 1/4)

5.-te Stapelfolge : | 2 1 1 | 1 1 2 |
$A^+B^+C^-B^+C^-B^+C^-B^-A^o$ d.h. (c h h h h h c h)

	A	in	'1a':	0 0 0 ideale Lagen
	A	in	'1b':	0 0 1/2
2	A	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (z = 1/4)
je 2	A	in	'2i':	2/3 1/3 z;($\bar{z}$) (1/8; 3/8)
je 2	..(B)	in	'2g':	0 0 z;($\bar{z}$) (3/16; 5/16; 7/16)
2	..(B)	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (1/16)

Tabelle 27: Schwingungsfrequenzen

Verbindungen der Reihen (1 - 6)	ν_1(R) cm^{-1}	ν_2(R) cm^{-1}	ν_3(IR) cm^{-1}	ν_4(IR) cm^{-1}	ν_5(R) cm^{-1}
$Ba_2\ Sr_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$	740m 700s	640w	725sh..685s..640sh	475sh..420s	430m
$Ba_2\ (Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	740sh 700s	635w	730sh..695s..650sh	475sh..425s	430m
$Ba_2\ Ca_{1/2}$	745m 705s	635w	725sh..695s..665sh	475sh..425s	430m
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$	740m 705s	635w	725sh..700s..660sh	475sh..440sh..425sh	430m
(Ba Sr) $Ca_{1/2}$	730sh 710s	640w	725sh..695s..665sh	450sh..425s	435m
$(Ba_{1/2}Sr_{3/2})\ Ca_{1/2}$	730sh 710s	640w	725sh..690s	450sh..425s	440m
$(Ba_{7/4}Sr_{1/4})(Sr_{1/4}Ca_{1/4})\ \square_{1/2}\ IO_6$	740m 700s	635w	730sh..695s..660sh	480sh..450sh..425s	430m
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	735m 700s	640w	730sh..695s..660sh	450sh..425s	430m
(Ba Sr)$(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	750m 700s	640w	725sh..695s..665sh	450sh..425s	430m
$(Ba_{5/3}Sr_{1/3})\ Sr_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$	735sh 695s	625w	725sh..690s..660sh	485sh..450sh..425s	425m
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})\ Sr_{1/2}$	730sh 700s	625w	730sh..695s..660sh	460sh..430s	425m
$(Ba_{5/4}Sr_{1/2}Ca_{1/4})\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$	745m 705s	640w	730sh..700s	445w..430s	435m
(Ba $Sr_{1/2}Ca_{1/2}$) $Ca_{1/2}$	755m 700s	640w	730sh..705s	450w..430s	430m
$(Ba_{1/2}Sr_{5/4}Ca_{1/4})\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$	730m 710s	640w	730sh..705s..665sh	450sh..430s	435m

(IR) = IR-aktive Bande; (R) = ramanaktive Bande
s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter; b = breit;
. . . = zusammenhängende, strukturierte Bande

Tabelle 28: FIR-aktive Gitterschwingungen, Kraftkonstanten

Verbindungen der Reihen (1 - 6)	$T_2(Ca)$ cm^{-1}	$T_2(Sr)$ cm^{-1}	< $T_2(Ba)$ > $T_3(Ca)$ cm^{-1}	$T_3(Sr)$ cm^{-1}	$T_3(Ba)$ cm^{-1}	f_{BO} *) mdyn/Å	f_{AO} *) mdyn/Å
$Ba_2 \quad Sr_{1/2} \square_{1/2} IO_6$	-	205s			130s	$0,3_3$	$0,1_4$
$Ba_2 \ (Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	265s	210s			135s	$0,4_8$ / $0,3_4$	$0,1_5$
$Ba_2 \quad Ca_{1/2}$	275s	-			135s	$0,5_1$	$0,1_5$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2}) \quad Ca_{1/2} \square_{1/2} IO_6$	280s	-		170sh...140s		$0,5_2$	$0,2_3$ / $0,1_7$
(Ba Sr) $Ca_{1/2}$	280s	-		175w....150s		$0,5_3$	$0,2_4$ / $0,1_8$
$(Ba_{1/2}Sr_{3/2}) \quad Ca_{1/2}$	285s	-		185w....155s		$0,5_5$	$0,2_7$ / $0,2_0$
$(Ba_{7/4}Sr_{1/4})(Sr_{1/4}Ca_{1/4}) \square_{1/2} IO_6$	270s	210s		165sh...140s		$0,5_0$ / $0,3_4$	$0,2_2$ / $0,1_6$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	270s	200s		165w....140s		$0,5_0$ / $0,3_2$	$0,2_2$ / $0,1_6$
(Ba Sr $)(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	275s	200sh....185w.....		170w....140s		$0,5_2$ / $0,3_2$	$0,2_3$ / $0,1_6$
$(Ba_{5/3}Sr_{1/3}) \quad Sr_{1/2} \square_{1/2} IO_6$	-	215s		165sh..155w	135m	$0,3_6$	$0,1_5$
$(Ba_{3/2}Sr_{1/2}) \quad Sr_{1/2}$	-	220s..195w		175w...155sh	140s	$0,3_7$	$0,1_6$
$(Ba_{5/4}Sr_{1/2}Ca_{1/4}) \quad Ca_{1/2} \square_{1/2} IO_6$	280s	-	205sh	170w....145s		$0,5_3$	$0,2_8$ / $0,2_3$ / $0,1_7$
($Ba \ Sr_{1/2}Ca_{1/2}$) $Ca_{1/2}$	285s	-	200w	165w....145s		$0,5_4$	$0,2_7$ / $0,2_2$ / $0,1_7$
$(Ba_{1/2}Sr_{5/4}Ca_{1/4}) \quad Ca_{1/2} \square_{1/2} IO_6$	285s	-	210w	180w....155s		$0,5_5$	$0,2_9$ / $0,2_6$ / $0,2_0$

*) berechnet nach dem Zweimassenmodell (siehe Kapitel 4.1.6.3)
s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter; b = breit;
. . . = zusammenhängende, strukturierte Bande

Abbildung 33: Ramanspektrum

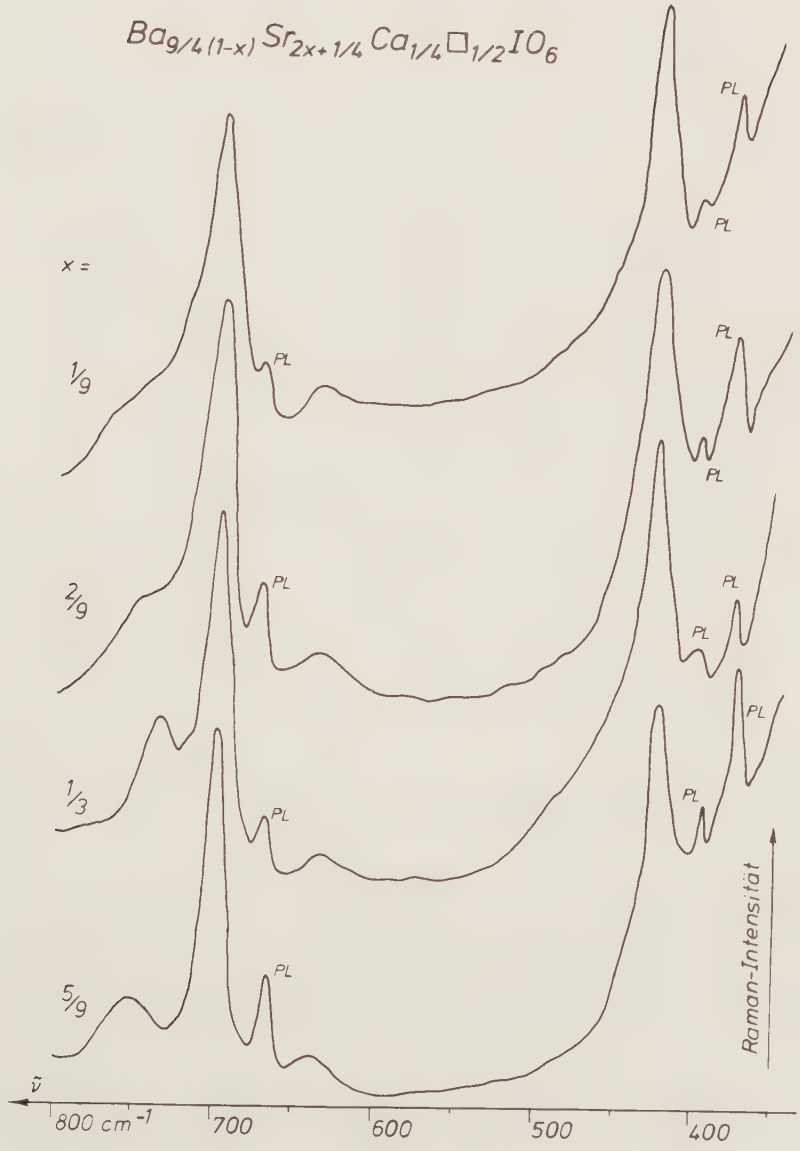
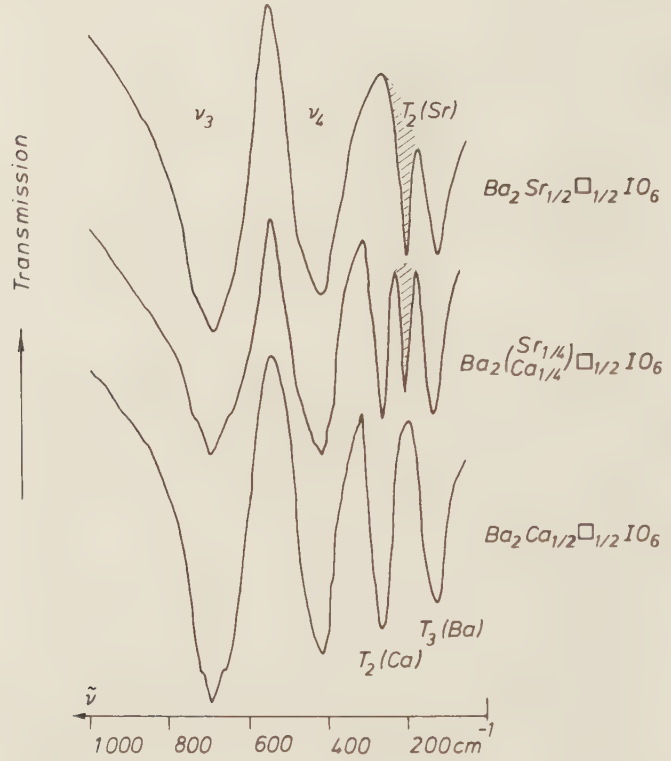


Abbildung 34: (IR-FIR)- Spektrum der Reihe (**1**)



4. 2. 4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

4. 2. 4. 1 Kubische $A_2\ B_{1/2}\ \square_{1/2}\ IO_6$ - Perowskite

Die IR- und FIR-Spektren wurden von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1}, bzw. von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} aufgenommen (siehe Kapitel 6.5). Für alle kubischen Verbindungen des Dreiecksdiagrammes (Abb.27) sind die Bandenlagen in der Tab.28 verzeichnet. Als ein Beispiel für IR/FIR-Spektren ist in der Abb.34 die Reihe (**1**) dargestellt.

Ramanspektren waren von allen kubischen Präparaten erhältlich. Der Meßbereich erstreckt sich von 1000 cm^{-1} bis etwa 380 cm^{-1}. Die Lage der Banden und ihre Zuordnung ist ebenfallls in der Tab.27 aufgeführt. Als Beispiel sind in der Abb.33 die Ramanspektren von Reihe (**3**) dargestellt.

Werden die einzelnen Schwingungsbereiche gesondert betrachtet, so läßt sich folgendes feststellen:

ν_1-Bereich: Alle Verbindungen weisen im ν_1-Gebiet von 755 cm^{-1} bis 695 cm^{-1} eine ramanaktive, intensitätsstarke Bande auf. Ihr ist auf der energiereichen Flanke eine etwas schwächere, z.T. nur als Schulter erkennbare Bande vorgelagert. Dieses spricht nach Kapitel 3.1.1 für eine weitere Sorte von IO_6-Oktaedern, sie gehören der Gruppe (3) an.

ν_2-Bereich: Hier ist eine schwache, leicht verbreiterte Bande bei etwa 635 cm^{-1} zu finden. Sie ändert ihre Lage nur geringfügig, wobei keine Systematik erkennbar ist.

ν_3-Bereich: Wie die Tab.28 zeigt, liegt bei allen kubischen Präparaten der Schwerpunkt der intensitätsstarken, IR-aktiven Valenzschwingung ν_3 zwischen 685 cm^{-1} und 705 cm^{-1}. Auch weisen alle Verbindungen noch weitere ν_3-Komponenten auf, die sowohl bei 725 cm^{-1}, wie auch im Bereich von 640 cm^{-1} als schwache Schultern zu erkennen sind.

ν_4-Bereich: Für die ebenfalls IR-aktive Deformationsschwingung ν_4 ist eine starke Bande mit dem Schwerpunkt bei 425 cm^{-1} zu finden. Auch sie ist leicht strukturiert und hat schwache Schultern bei etwa 475 cm^{-1} bzw. 445 cm^{-1}. Dies kann erstens auf eine Aufspaltung der $\nu_4(T_{1u})$ hindeuten, wobei eine geringe Abweichung von der strengen Oktaedersymmetrie dafür verantwortlich ist. Andererseits läßt diese Aufspaltung auch das Vorhandensein mehrerer Oktaedersorten vermuten, wie die zwei gefundenen ν_1-Komponenten beweisen.

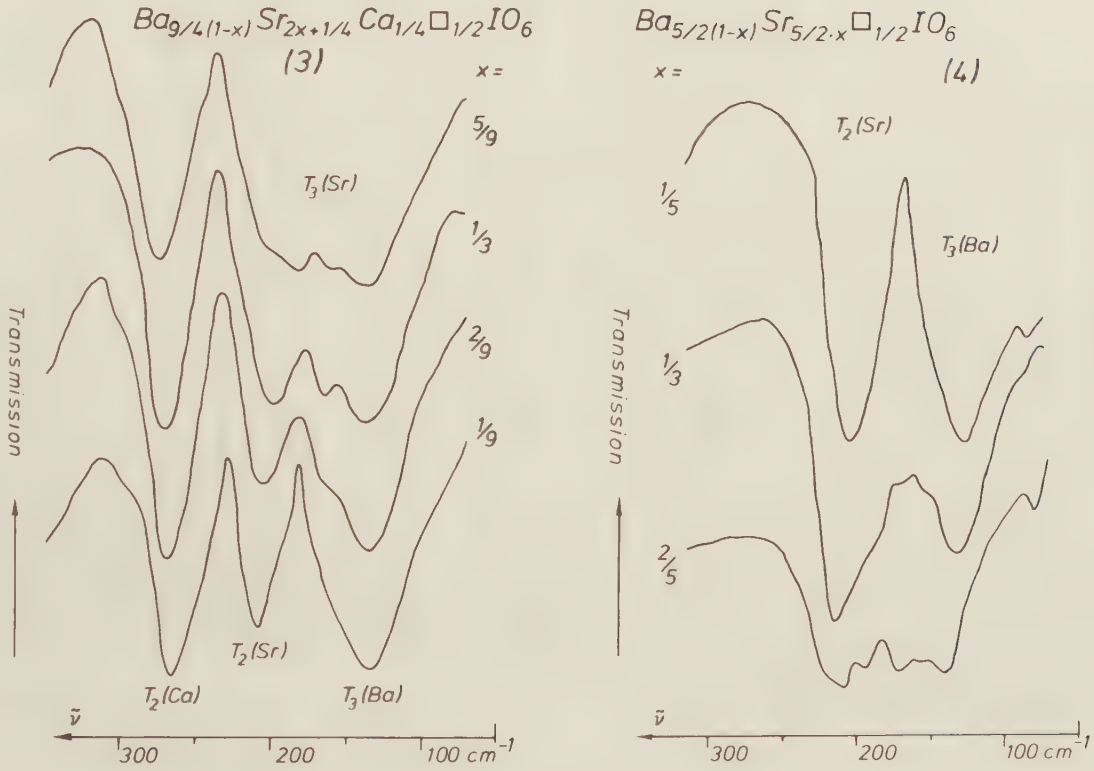
ν_5-Bereich: In diesem ramanaktiven Gebiet setzt bereits der Anstieg zur Erregerlinie ein, sodaß nur noch eine starke Bande bei etwa 430 cm^{-1} sicher erkannt werden kann, wie die Abb.33 zeigt.

(T_2, T_3)-Bereich: Dieses unterhalb von 300 cm^{-1} liegende Gebiet soll gemeinsam betrachtet werden; zur besseren Übersicht gliedert sich die Betrachtung in Schnitte durch das in Abb.28 dargestellte Dreiecksdiagramm.

Aus Vergleichen mit den in dem Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindungen $A_2B^{I}IO_6$, wie auch mit $A_2B^{II}TeO_6$ <106>, ließ sich entnehmen, in welchen Schwingungsbereichen z.B. die T_3 - Gitterschwingungen der Erdalkali-Ionen zu erwarten sind, (vgl. hierzu die Abb.19, S.73, Kapitel 4.1.5).
Mit Hilfe des Systemes $A_2B^{II}TeO_6$ konnte ebenfalls festgestellt werden, daß auch die T_2-Gitterschwingungen der Erdalkali-Ionen in speziellen Schwingungsbereichen liegen.

In der Reihe $Ba_2(Sr_{1/2\cdot(1-x)}Ca_{1/2\cdot x}\square_{1/2})IO_6$ (1), s.Abb.34, lassen sich deutlich getrennt die scharfen Banden der T_2(Sr) bei 205/210 cm^{-1}, der T_2(Ca) bei 265/275 cm^{-1} und der T_3(Ba) bei 130/135 cm^{-1} erkennen, da alle Banden energetisch weit genug voneinander entfernt auftreten.

Abbildung 35: FIR - Spektren der Reihen (3) und (4)



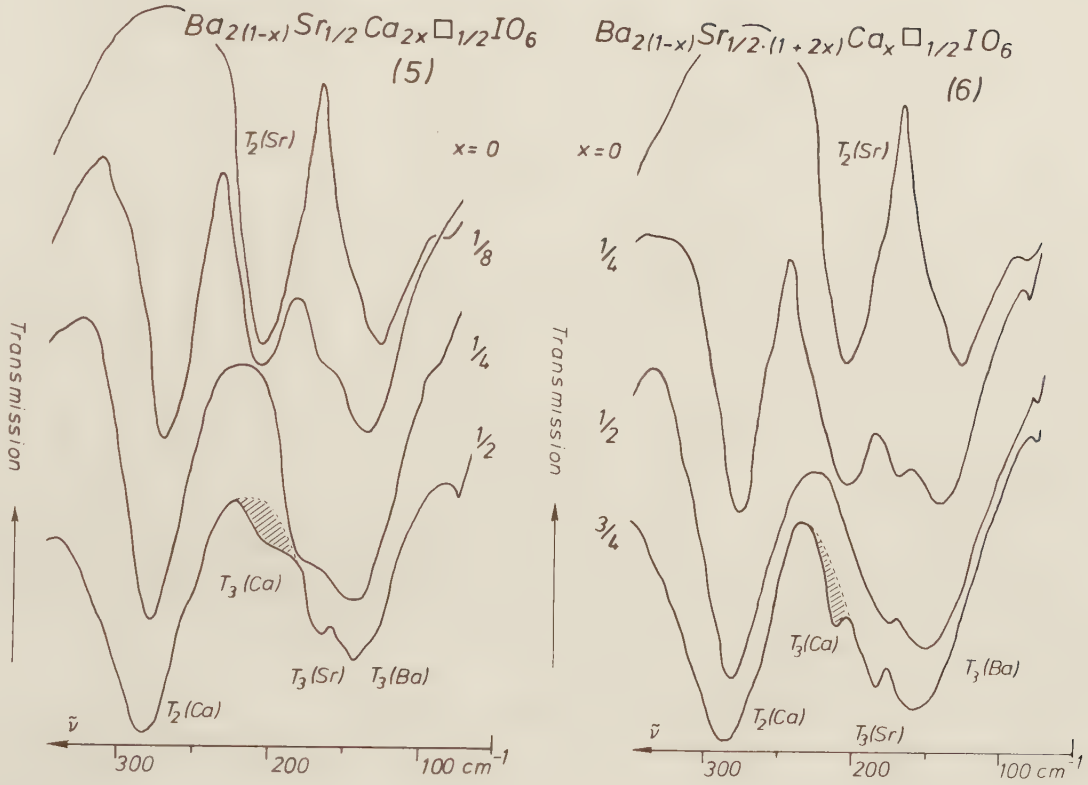
Da eine T_3(Sr) bei etwa 180 cm^{-1} nicht zu finden ist, kann darauf geschlossen werden, daß zwischen den Ba^{2+}- und den Sr^{2+}-Ionen kein Platztausch stattgefunden hat. Dieses ließ sich ebenfalls durch Intensitätsberechnungen, wie sie in Kapitel 4.2.3 durchgeführt wurden, bestätigen.

Auch für die Reihe $(Ba_{2(1-x)}Sr_{2x})Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ (2) gilt entsprechendes für den Platztausch von Sr^{2+} und Ca^{2+}. So wandert zwar die T_2(Ca) von 275 cm^{-1} nach 285 cm^{-1} je höher die Sr^{2+}-Konzentration auf den A-Positionen wird, es taucht jedoch eine mögliche T_2(Sr) im Bereich um 205 cm^{-1} nicht auf.
Die beiden Gitterschwingungen T_3(Ba) bei 135 cm^{-1} und T_3(Sr) bei 170 cm^{-1} sind stets als getrennte Banden zu sehen. Sie verschieben sich mit zunehmendem Sr^{2+}-Gehalt nach höheren Frequenzen. So liegt die T_3(Ba) dann bei 155 cm^{-1} und die T_3(Sr) bei 185 cm^{-1}, ohne daß weitere Banden auftauchen.

Werden noch zusätzlich Sr^{2+}-Ionen im B-Teilgitter an Stelle von Ca^{2+} eingebaut, wie in Reihe $Ba_{9/4\cdot(1-x)}Sr_{2x}+1/4Ca_{1/4}\square_{1/2}IO_6$ (3) verwirklicht, so sollte im FIR-Bereich zusätzlich zur T_3(Ba), T_3(Sr) und zur T_2(Ca) auch eine T_2(Sr) zu finden sein. Die FIR-Spektren dieser Reihe sind in der Abb.35 dargestellt.
Während sich hierbei die T_2(Ca) geringfügig (10 cm^{-1}) nach höheren Frequenzen, die T_2(Sr) nach niedrigeren Frequenzen verschob, bildete sich - wie für Sr^{2+}-Ionen auf A-Plätzen erwartet - bei etwa 165 cm^{-1} die T_3(Sr) - Gitterschwingung heraus. Ihre Intensität gewinnt mit steigendem Sr^{2+}-Gehalt.
Bei einem etwaigen Platztausch von Ba⟷Sr ließe sich eine Bande im FIR-Spektrum bei 185 cm^{-1} der T_2(Ba) zuordnen. Da die T_3(Ba) eine intensitätsstarke Bande ist, ist es aber ebenso wahrscheinlich, daß es bei zunehmender Sr^{2+}-Konzentration auf den A-Plätzen zu Kopplungen mit der T_3(Sr) kommt. Dieses sollte dann auch durch das Auftreten mehrerer Banden erkennbar sein.

Die FIR-Spektren der Reihe $Ba_{5/2\cdot(1-x)}Sr_{5/2\cdot x}\square_{1/2}IO_6$ (4) sind in der Abb.35 dargestellt. Hier bestätigten sich die Ergebnisse der Intensitätsberechnungen aus Kapitel 4.2.3 vollständig. Demnach ist für $Ba_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ kein Platztausch zu erwarten (Tab.25). Dieses zeigt auch sein FIR-Spektrum durch das Vorhandensein einer T_3(Ba)- und einer T_2(Sr) - Gitterschwingung. Wird dagegen die Sr^{2+}-Konzentration erhöht, so kann nach Tab.25 (Kapitel 4.2.3.1) auch ein geringer Platztausch möglich sein. Dies läßt sich für $(Ba_{5/3}Sr_{1/3})Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ im FIR-Spektrum durch das Auftreten der Schultern bei 165 cm^{-1} bzw. 155 cm^{-1} vermuten. Beide Banden liegen in dem Bereich, in dem die Gitterschwingungen einer T_2(Ba) und einer T_3(Sr) erwartet werden.

Abbildung 36: FIR - Spektren der Reihen (5) und (6)



Werden die A-Positionen zu 1/4 von Sr^{2+}-Ionen besetzt, so ergibt sich ein linienreiches FIR-Spektrum. Diese Banden können auf Grund eines Platztausches, wie in Kapitel 4.2.3 (Tab.25) gezeigt, und/oder durch Kopplungen zwischen der T_3(Ba) und der T_3(Sr) zustande kommen.

> Wird das eben Gefundene kurz zusammengefaßt, so ist zu sehen, daß bei einer vollständigen Besetzung der B-Positionen durch Ca^{2+}-Ionen, es zu keinem Platztausch von (A)⟷(B) kommt. Befinden sich dagegen auch Sr^{2+}-Ionen auf den A-Positionen, so erfolgt bei erhöhter Sr^{2+}-Konzentration ein geringer Platztausch von Ba(A)⟷Sr(B), dagegen nicht mit Ca(B).

Werden nun die Ba^{2+}-Ionen auf den A-Plätzen nicht durch Sr^{2+}, sondern durch Ca^{2+}, oder auch durch (Sr^{2+}/Ca^{2+}) gemeinsam ersetzt, so ergeben sich die Reihen (5) und (6), siehe hierzu Kapitel 4.2.2. Die FIR-Spektren beider Reihen sind in der Abb.36 dargestellt.

Ausgehend von $Ba_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ ist in beiden Reihen mit zunehmendem Ca^{2+}-Gehalt neben der vorhandenen T_2(Sr) bei etwa 205 cm^{-1} sofort eine starke T_2(Ca) bei 270 cm^{-1} zu sehen. Diese Bande verschiebt sich dann bis 285 cm^{-1}, ohne daß in ihr weitere Komponenten auftauchen. Auch die T_3(Ba) wandert von 130 cm^{-1} nach höheren Frequenzen, bis 155 cm^{-1}, je mehr Ca^{2+}-Ionen im Gitter eingebaut werden.
Auffällig ist, daß sich nicht nur in der Reihe (6), sondern auch in der Reihe (5) eine T_3(Sr) bei 165 cm^{-1} herausbildet, obwohl hier nur die Ca^{2+}-Konzentration erhöht wurde.
Dies deutet an, daß sich die Ca^{2+}-Ionen bevorzugt auf den B-Plätzen einbauen und die Sr^{2+}-Ionen auf die A-Plätze drängen, welches an dem oben erwähnten Auftreten der T_3(Sr) erkenntlich wird. Ein weiterer Beweis hierfür ist, daß mit zunehmenden Ca^{2+}-Gehalt die T_2(Sr) bei 205 cm^{-1} verschwindet, die T_3(Sr) aber vorhanden bleibt.
Sobald aber die Ca^{2+}-Konzentration so hoch ist, daß sie alle möglichen B-Positionen besetzen könnte, lassen sie keine andere Ionenart auf diese B-Plätze. Es findet also auch kein Platztausch zwischen Ca(B)⟷Sr(A) statt, welches dann durch das Auftreten von T_2(Sr) bzw. T_3(Ca) sichtbar wäre.
Auch die Intensitätsberechnungen in Kapitel 4.2.3 (Tab.25) zeigten, daß sich die R' - Werte schon bei geringem Platztausch verschlechterten.

Auch eine anfängliche Linearität der Gitterkonstanten (Tab.28, Abb.30 und Abb.31) für die Reihen (5) und (6) spricht für einen geordneten Einbau von Ca^{2+}-Ionen auf die B-Plätze, wobei Sr(B) nach Sr(A) geht. Erst wenn B vollständig von Ca^{2+} besetzt worden ist, werden diese zwangsweise auch auf den A-Positionen eingebaut. Dies ist am Gang der Gitterkonstanten zu erkennen, wobei die Überlagerung zweier Linearitäten zu einem gekrümmten Verlauf der Gitterkonstanten führt.
Ebenso läßt sich dies in den FIR-Spektren erkennen. So taucht bei 205 cm^{-1} eine neue Bande auf, die sich einer T_3(Ca)-Gitterschwingung zuordnen läßt.

Tabelle 29: Schwingungen der hexagonalen $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Perowskite

$Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ (<36>)		$Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$		$Sr_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$	$Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$	$Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$	
Raman cm^{-1}	IR cm^{-1}	Raman cm^{-1}	IR cm^{-1}	IR cm^{-1}	IR cm^{-1}	Raman cm^{-1}	IR cm^{-1}
						820s	830s
			750s	740sh	780s		
		735m	730m		740s		765m
720s (716vs)	720m (720ms)	720m		715m	710s	730w	
700sh (703m)		705w	710m				700s
685s (686vs)	(685vs)		700m		690s		
665m (655m)	665s (670vs)		680m		670s		
640w (638w)	635s (637vs)	660w	665s	660s			
620w (617vw)		615m	625m	620sh	620m		
595m (593m)							640m
			600s	595s			595s
			535s	535m	545sh	560w	550m
						525w	
490vw (492vw)	485m (487m)	525m					
(477vw)		500m	505m	502m		485sh	
465vw (466w)	470m (465ms)		485m	480m	490s		470s
(455w)	440m (438vs)	470m	460sh	460m	450s		
(430m)		440m	445w	440w		450sh	445w
420m (418ms)	420sh (422vs)	425w	420s	420s	420s	410m	
	410s (415vs)				395s		400sh
					270s		370s
							300s
			235m		245		260sh
					215		
	195s		190s	200w	190		
	180s		165s	170s	175		185s
	150sh		155s		160		160s
			140s	140sh			150s
	130s				130		140s
					110s		
	100m		90m	85w	80s		85m

4. 2. 4. 1 Hexagonale $A_2 B_{1/2} \square_{1/2} IO_6$ - Perowskite

Für diese hexagonalen Verbindungen $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ des Dreiecksdiagrammes der Abb.28 wurden die FIR/IR - Spektren von 50 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen (Kapitel 6.5). Ihre Bandenlagen sind in der Tab.29 aufgeführt, und in der Abb.37 wurden auszugsweise dann entsprechende FIR/IR - Spektren dargestellt. Hierbei wurde zu Vergleichzwecken die Re^{VII}-haltige Verbindung $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ (entsprechend $Sr_5(ReO_6)_2$) miteingezeichnet.
Werden nun die hier aufgenommenen IR-Spektren betrachtet, so fällt auf, daß sie sich in deutlich getrennte Schwingungsbereiche aufteilen. Es sind dies von 800 cm^{-1} bis etwa 300 cm^{-1} der MO-Schwingungsbereich, und von 300 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} der Gitterschwingungsbereich.
Obwohl im Gitterschwingungsbereich keine einfachen, sondern stark strukturierte Banden vorliegen, läßt sich doch eine Verschiebung des Schwerpunktes der Gitterschwingungen erkennen. Er liegt für $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bei 130 cm^{-1}, für $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bei 150 cm^{-1}, für $Sr_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bei 185 cm^{-1} und für $Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bei 200 cm^{-1}.
Im Bereich der MO-Schwingungen lassen sich für das $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, wie auch für das $Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ getrennte Bandenbereiche, entsprechend einer " ν_3" und einer " ν_4" in den A_2BMO_6 -Perowskiten, abgrenzen.
Eine Zuordnung aller dieser Banden erschien unsicher und wurde daher nicht versucht.

Raman - Spektren ließen sich von $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ und auch von $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, sowie von $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ gewinnen. Ihre Bandenlagen sind ebenfalls in der Tab.29 aufgeführt, und die entsprechenden Spektren in der Abb.38.
Die anderen Verbindungen zeigten Ramanspektren, die keine oder nur geringe Bandenintensitäten aufwiesen. Sie werden hier nicht weiter behandelt.
Die einzelnen Verbindungen zeigten sehr verschiedene Raman-Spektren. So gleicht das $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$-Spektrum der entsprechenden Re-Verbindung $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ <126>. In beiden Fällen tritt das gleiche Schema der Aufspaltungen, und die Verletzung des Alternativverbotes auf.
Dagegen erbringt der Vergleich von $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ mit $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ ein vollständig anderes Aufspaltungsschema.

Da die Strukturanalyse (Kapitel 4.2.3.2, S.107) einen komplexen Aufbau erbrachte und daher relativ viele Schwingungszustände möglich sind, wurde auf eine weitere Interpretation der Spektren verzichtet.

Abbildung 37: IR-FIR - Spektren

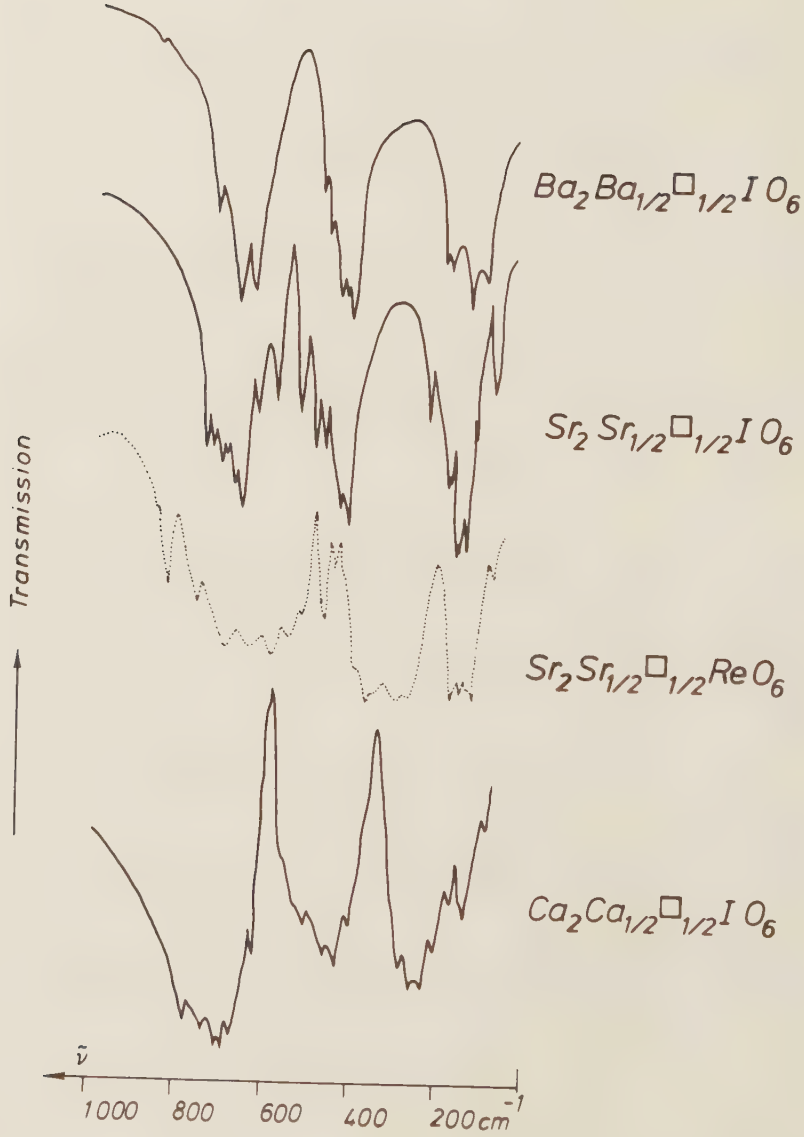
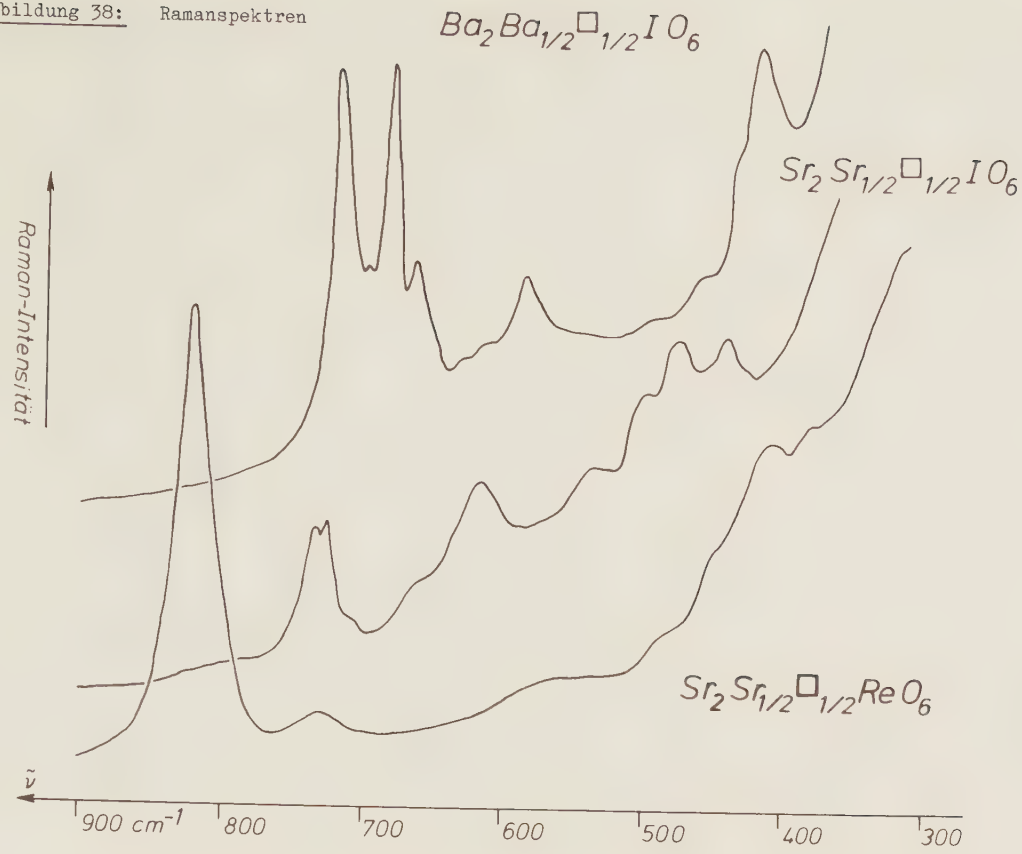


Abbildung 38: Ramanspektren



4. 2. 5 Kraftkonstanten, MO-Abstände, Bindungsgrade, Schwingungsamplituden

Für die Berechnung der Kraftkonstanten der kubischen $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ wurden die in der Tab.28 angegebenen Meßwerte verwendet. Nach dem vorliegenden schwingungsspektroskopischen Material (siehe Kapitel 4.2.4.) können für diese Verbindungen jeweils zwei Sorten an IO_6-Oktaedern zugeordnet werden, da für alle Präparate im ramanaktiven ν_1-Bereich zwei Frequenzen nebeneinander beobachtbar sind. Diese führte bei der Berechnung der Kraftkonstanten nach Kapitel 3.2 auch zu zwei gefundenen F_{11}-Kraftkonstanten, und daraus resultierend auch zu zwei Werten für die Valenzkraftkonstanten $f_{MO}(N)$, wie auch der Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$. Bei einer Strukturierung, wie z.B. im ν_3- und ν_4-Bereich mußte mit Frequenzmittelwerten gerechnet werden.
Die so erhaltenen Kraftkonstanten sind in der Tab.30 zusammengestellt.

Für die Berechnung der Symmetriekraftkonstanten, insbesondere für F_{44} und F_{55} ist die Kenntnis der IO-Abstände erforderlich. Es wurde hierfür, wie in Kapitel 4.1.6, ein r_{IO} = 1,85 Å verwendet.
Nach den Formelsätzen für F_{11} bis F_{55} sind die F_{11} und die F_{22} von r_{IO} unabhängig, während für die F_{33} über die schwache Kopplung, siehe die kleinen Werte von -0,08 mdyn/Å der F_{34} in der Tab.30 mit der von r_{IO} abhängigen F_{44} eine geringfügige Abhängigkeit vom IO-Abstand resultiert.

Für die hier betrachteten Verbindungen des Typs $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ zeigten alle Symmetriekraftkonstanten (ohne F_{11}) nur geringe Unterschiede untereinander und schwankten jeweils um folgende Mittelwerte, wobei der größte bzw. kleinste Wert in Klammern angegeben ist.

Kraftkonstanten	$A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$		$A_2B^{I}IO_6$*)	
F_{22}	= $3{,}8_1$ mdyn/Å	(3,68 - 3,87);	F_{22}	= $3{,}6_9$ mdyn/Å
F_{33}	= $3{,}5_0$	(3,44 - 3,64);	F_{33}	= $3{,}3_9$
F_{44}	= $2{,}1_5$	(2,09 - 2,21);	F_{44}	= $2{,}2_0$
F_{55}	= $1{,}5_0$	(1,46 - 1,55);	F_{55}	= $1{,}5_1$

Die in der obigen Tabelle zu Vergleichszwecken mitaufgeführten Werte der A_2BIO_6 - Perowskite zeigen, daß sich die Symmetriekraftkonstanten (ohne F_{11}) nicht, oder nur geringfügig von den entsprechenden der $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Perowskite unterscheiden.

*) vgl.Tab.16 und 17

Wie schon erwähnt, lassen sich aus den gewonnenen Bandenlagen der ν_1 von $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Präparaten mehrere Werte für eine F_{11} errechnen.
Ein vergleichbares Verhalten wurde für d^{10}-konfigurierte M-Ionen bei den Perowskiten mit Kationenstellen vom Typ $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ <128> gefunden. Sieenthalten mehrere Sorten an TeO_6-Oktaedern, deren Kraftkonstanten gegenüber einer fehlstellenfreien Verbindung, wie $Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$ <101> oder Ba_2MgTeO_6 (siehe Tab.16) mit zwei oder einer Sorte an TeO_6-Oktaedern in höhere und niedrigere Werte aufspalten.

Tabelle 31: F_{11} -, $f_{MO}(N)$ - Kraftkonstanten (Mittelwerte)

	F_{11} mdyn/Å		$f_{MO}(N)$ mdyn/Å
$A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$:	$5,1_2$	(5,00 - 5,36)	$3,8_9$
	$4,6_6$	(4,57 - 4,74)	$3,8_1$
A_2BIO_6:	$4,7_7$		$3,7_4$
$Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$:	$5,4_9$		$3,8_7$
	$4,9_5$		$3,6_5$
	$4,5_5$		$3,3_1$
$Ba_2Li_{1/2}Y_{1/2}TeO_6$:	5,7		3,9
	4,7		3,5
Ba_2MgTeO_6:	$4,9_4$		$3,4_1$

Die Valenzkraftkonstante $f_{MO}(N)$ der $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Verbindungen liegt im Mittel mit 3,86 mdyn/Å etwas höher als die der A_2BIO_6 - Perowskite ($3,7_4$ mdyn/Å). Die entsprechenden Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$, mit etwa $0,2_2$ mdyn/Å und $0,1_4$ mdyn/Å (- bedingt durch zwei F_{11} Werte -), wie auch $f'_{MO/MO}$, mit $0,3_6$ mdyn/Å und $0,2_8$ mdyn/Å, spalten jeweils in einen höheren und niedrigeren Wert auf. Die entsprechenden Konstanten für A_2BIO_6 liegen bei $0,1_8$ mdyn/Å und $0,3_2$ mdyn/Å.
Wie in Kapitel 4.1.6 gezeigt wurde, hängen die Valenzkraftkonstanten im allgemeinen stark von der Besetzung der M-Positionen ab. Sie sollten sich dann bei gleichem M-Ion, hier I^{7+}, in ihren Werten nur geringfügig unterscheiden. Dies ist für A_2BIO_6 und $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ der Fall, wie die obige Tabelle zeigt.
Ein Vergleich von $f_{MO}(N)$ mit der berechneten idealen Einfachbindung von $f(1) = 3,05$ mdyn/Å zeigt für das d^{10}-konfigurierte Jod, in den Verbindungen $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bzw. A_2BIO_6, eine geringe Neigung zur Ausbildung von π - Bindungen.
Auf eine Berechnung der Kraftkonstanten der hexagonalen $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ wurde verzichtet.

Tabelle 30: Kraftkonstanten (mdyn/Å), MO - Abstand (Å) und Bindungsgrad (Å)

Reihe	Stöchiometrie	ν_6*)	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	$\overline{MO}_{SBJ}$	N
(1)	Ba_2 $Sr_{1/2}$ $\square_{1/2}$ IO_6	315	5.13	3.86	3.44	-0.08	2.09	1.49	3.86	0.21	0.42	1.89	1.24
			4.59						3.77	0.12	0.33	1.90	1.22
	Ba_2 $Ca_{1/2}$	312	5.20	3.81	3.53	-0.08	2.13	1.49	3.90	0.23	0.37	1.89	1.25
			4.67						3.82	0.14	0.28	1.90	1.23
(2)	$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})$ $Ca_{1/2}$ $\square_{1/2}$ IO_6	315	5.15	3.80	3.61	-0.08	2.13	1.51	3.93	0.22	0.32	1.89	1.26
			4.67						3.85	0.15	0.24	1.90	1.24
	(Ba Sr) $Ca_{1/2}$	320	5.05	3.86	3.53	-0.08	2.15	1.53	3.89	0.20	0.36	1.89	1.25
			4.75						3.84	0.15	0.31	1.90	1.24
	$(Ba_{1/2}Sr_{3/2})$ $Ca_{1/2}$	322	5.05	3.84	3.50	-0.08	2.15	1.55	3.87	0.20	0.37	1.89	1.24
			4.74						3.82	0.15	0.32	1.90	1.23
(3)	$(Ba_{7/4}Sr_{1/4})(Sr_{1/4}Ca_{1/4})\square_{1/2}$ IO_6	312	5.16	3.79	3.53	-0.08	2.13	1.49	3.89	0.23	0.36	1.89	1.25
			4.59						3.80	0.13	0.26	1.90	1.22
	$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	316	5.12	3.84	3.52	-0.08	2.12	1.51	3.89	0.21	0.37	1.89	1.25
			4.63						3.81	0.13	0.29	1.90	1.23
	(Ba Sr)$(Sr_{1/4}Ca_{1/4})$	312	5.16	3.84	3.52	-0.08	2.13	1.49	3.90	0.22	0.38	1.89	1.25
			4.66						3.82	0.14	0.29	1.90	1.23
(4)	$(Ba_{5/3}Sr_{1/3})$ $Sr_{1/2}$ $\square_{1/2}$ IO_6	305	5.08	3.68	3.48	-0.08	2.14	1.46	3.90	0.22	0.38	1.89	1.25
			4.57						3.73	0.15	0.25	1.91	1.21
	$(Ba_{3/2}Sr_{1/2})$ $Sr_{1/2}$	300	5.00	3.68	3.51	-0.09	2.19	1.46	3.82	0.22	0.30	1.90	1.23
			4.59						3.75	0.15	0.24	1.91	1.21
(5)	$(Ba_{5/4}Sr_{1/2}Ca_{1/4})$ $Ca_{1/2}\square_{1/2}$ IO_6	315	5.22	3.86	3.58	-0.08	2.19	1.53	3.95	0.23	0.37	1.89	1.26
			4.67						3.86	0.14	0.28	1.89	1.24
	(Ba $Sr_{1/2}Ca_{1/2}$) $Ca_{1/2}$	311	5.36	3.87	3.64	-0.08	2.18	1.51	4.00	0.25	0.37	1.88	1.28
			4.65						3.88	0.13	0.25	1.89	1.25
(6)	$(Ba_{1/2}Sr_{5/4}Ca_{1/4})$ $Ca_{1/2}\square_{1/2}$ IO_6	315	5.02	3.86	3.62	-0.08	2.21	1.53	3.93	0.19	0.31	1.89	1.26
			4.75						3.89	0.15	0.27	1.89	1.25

*) die für die Berechnung der Kraftkonstanten benötigte ν_6 wurde nach <81> berechnet; die anderen Frequenzen können Tab.27 entnommen werden.

Die MO-Abstände $\overline{MO}_{SBJ}$ ließen sich nach Kapitel 3.2.2 berechnen. Die so ermittelten Werte sind ebenfalls in der Tab.30 angegeben. Vergleicht man diese erhaltenen Resultate mit denen der A_2BIO_6 - Perowskite, so liegt im Mittel für beide Verbindungstypen der (I-O)-Abstand bei 1,90 Å.
Der Bindungsgrad ■ ist auch in der Tab.30 eingetragen. Er liegt für die $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ bei '1,24', also in der gleichen Größenordnung wie der von A_2BIO_6 - Perowskiten ('1,21').

Zur Charakterisierung eines IO_6-Polyeders lassen sich auch die in den Kapiteln 3.2.3 bzw. 4.1.6.4 beschriebenen mittleren Schwingungsamplituden verwenden.
Da nach der Berechnung die Besetzung der einzelnen A- oder B-Positionen nur eine geringe Rolle spielt, seien hier die mittleren Schwingungsamplituden für alle $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Verbindungen aufgeführt.

$l_{MO} = 0{,}043$ mdyn/Å $l_{MO\perp xy} = 0{,}031$ mdyn/Å
$l_{O\ldots O} = 0{,}056$ mdyn/Å $l_{O\ldots O\perp x} = 0{,}053$ mdyn/Å
$l_{O\ldots O\perp y} = 0{,}045$ mdyn/Å
$l_{O\ldots\ldots O} = 0{,}059$ mdyn/Å $l_{O\ldots\ldots O\perp xy} = 0{,}030$ mdyn/Å

Nur wenn bei dieser Verbindungsklasse Ca^{2+}-Ionen auf A-Plätze eingebaut wurden, verringerte sich l_{MO} auf 0,042 mdyn/Å.

Die Kraftkonstanten f_{AO} und f_{BO} ließen sich aus der Lage der Gitterschwingungen nach dem Zweimassenmodell ermitteln. Ihre Werte sind in der Tab.28 eingetragen. Es ergaben sich für die f_{BO} folgende Ergebnisse, wobei keine Abhängigkeiten erkennbar waren.

f_{BO}: $f_{CaO} = (0{,}4_8 - 0{,}5_5)$ mdyn/Å
$f_{SrO} = (0{,}3_2 - 0{,}3_7)$ mdyn/Å

Für die Kraftkonstanten f_{AO} zeigten die Daten, daß f_{BaO} am kleinsten ist, gefolgt von f_{SrO} und f_{CaO}. Wegen der Grobheit des Verfahrens lassen sich die Ergebnisse nur qualitativ vergleichen.

f_{AO}: $f_{CaO} = (0{,}2_7 - 0{,}2_9)$ mdyn/Å
$f_{SrO} = (0{,}2_2 - 0{,}2_7)$ mdyn/Å
$f_{BaO} = (0{,}1_4 - 0{,}2_0)$ mdyn/Å

4. 2. 6 Diffuse Reflexionsspektren

Die diffusen Reflexionsspektren für die Verbindungsklasse $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ wurden nach Kapitel 6.7 ermittelt. In untenstehender Tabelle sind die Bandenlagen für die Reihe (**1**) $Ba_2Sr_{1/2\cdot(1-x)}Ca_{1/2\cdot x}\square_{1/2}IO_6$ (siehe Kapitel 4.2.2) eingetragen, wobei die in Klammern stehenden Werte die relativen Intensitäten wiedergeben.

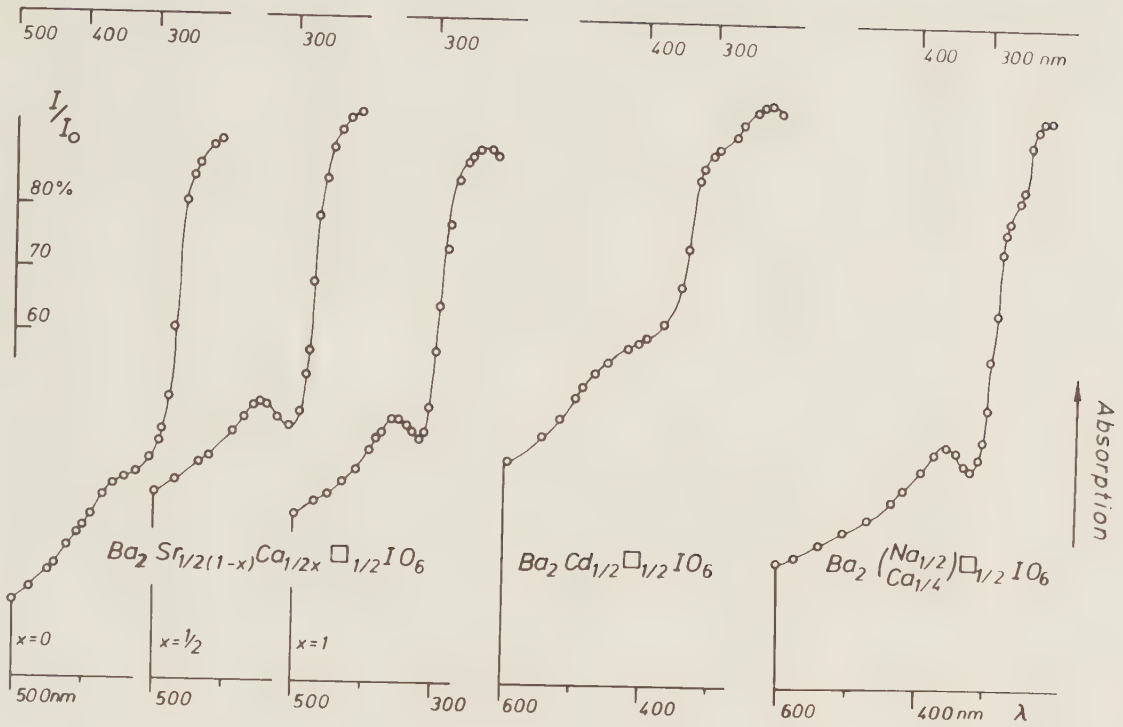
Verbindung	Banden-Nr. (cm^{-1}): I.	II.
$Ba_2\ Sr_{1/2}\ \square_{1/2}IO_6$	28730 (40)	47170 (100)
$Ba_2(Sr_{1/4}Ca_{1/4})\square_{1/2}IO_6$	28570 (43)	46510 (100)
$Ba_2\ Ca_{1/2}\ \square_{1/2}IO_6$	27780 (43)	43480 (100)

In der Abb.39 sind die diffusen Reflexionsspektren für die Reihe (**1**) dargestellt. Zusätzlich wurden zwei, in Kapitel 4.2.7 zu besprechende Verbindungen mit eingezeichnet.

Es wird bei allen Präparaten der Reihe (**1**) eine scharfe Bande (II.) mit hoher Intensität beobachtet. Ihr ist eine weitere Bande (I.) mit geringerer Intensität vorgelagert. Eine Bandenzuordnung kann nach dem in Kapitel 3.3 entwickelten MO-Schema geschehen.
Hiernach muß der intensitätstarken Bande (II.) der ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) - Übergang (6) zugeordnet werden, wobei der ($\sigma \rightarrow \pi^*$) - Übergang (5) überdeckt ist.
Die für $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ gut sichbare, für $Ba_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ nur als Schulter erkennbare Bande (I.) ist den energieärmeren ($\pi \rightarrow \pi^*$) - Übergängen (1) und (3) zuzuordnen, wobei auch hier die ($\pi \rightarrow \sigma^*$) - Übergänge (2) und (4) überdeckt sein sollten.

Für die Reihen (**2**) bis (**7**) aus Kapitel 4.2.2 wurde nur noch der ($\pi \rightarrow \pi^*$) - Übergang ermittelt. Er liegt für alle Präparate als mehr oder weniger ausgeprägte Schulter im Bereich von 27780 cm^{-1} bis 28900 cm^{-1}. Die einzelnen Werte sind nicht extra aufgeführt.

Abbildung 39: Diffuse Reflexionsspektren



4. 2. 7 Weitere Perowskite mit Kationenfehlstellen

4. 2. 7. 1 $A_2^{II}B_{1/2}^{II}\square_{1/2}IO_6$, mit (A ≠ B)

Für die Verbindungsklasse $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, wobei die A- und die B-Ionen verschieden sind, ließen sich weitere Versuche zur Darstellung von Perowskiten unternehmen. Als B-Ion fanden die Ionen $Mg^{2+}(s^2p^6)$ bzw. Zn^{2+}, Cd^{2+}, $Hg^{2+}(d^{10})$, und auch $Pb^{2+}(d^{10}s^2)$ Verwendung.

Eine systematische Untersuchung wurde für $A_2Mg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ mit den A-Ionen Ba^{2+}, Sr^{2+} und Ca^{2+} durchgeführt, wobei sich aber herausstellte, daß keine reinen Perowskitphasen erhältlich waren. Im folgenden sei daher nur kurz auf die getätigten Versuche eingegangen.

Zur Darstellung des "$Ba_2Mg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" nach der Jodatmethode fand $Ba(NO_3)_2$, HIO_3 und $Mg(NO_3)_2\cdot 6\,H_2O$, sowie $MgCO_3$ mit den Reaktionsbedingungen (4 x 950 °C/5 min), bzw. (5 x 900 °C/5 min) Verwendung. Eine röntgenographische Untersuchung zeigte in beiden Ansätzen jedoch hauptsächlich die Reflexe des hexagonalen $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ (siehe Kapitel 4.2.2) mit den Gitterkonstanten **a** = 10,4$_6$ Å und **c** = 58,4$_9$ Å. Daneben ließ sich auch eine kubische Phase (**c** = 8,2$_7$ Å) ausmachen, deren Anteil auch durch weiteres Glühen nicht gesteigert werden konnte; ihre Gitterkonstante ist in der Abb.41 miteingezeichnet. Das Präparat wurde nicht weiter untersucht.
Ein Produkt der Zusammensetzung "$Sr_2Mg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" wurde ebenfalls nach der Jodatmethode hergestellt (Nitrate, HIO_3 und 2 x 900 °C/3 min). Nach diesen zwei Reaktionsperioden zeigte sich röntgenographisch als Hauptprodukt, neben der hexagonalen Phase des $Sr_2Sr_{1/2}\square_{1/2}IO_6$, eine rhombische Perowskitphase (**a** = 5,8$_6$ Å; **b** = 5,7$_3$ Å; **c** = 8,1$_6$ Å).
Eine weitere Behandlung des Produktes von 2 x 900 °C/3 min verstärkte nur die hexagonale Perowskitphase, deren Gitterkonstanten sich mit **a** = 10,0$_3$ Å und **c** = 56,9$_1$ Å bestimmen ließen.

> Darstellungsversuche von "$Ca_2Mg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" ließen röntgenographisch allein die hexagonalen $Ca_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Reflexe (**a** = 9,6$_4$ Å; **c** = 54,6$_9$ Å) erkennen.

Wurden nun im $Ba_2B_{1/2}^{II}\square_{1/2}IO_6$ statt dem Mg^{2+}(0,72 Å), die ebenfalls kleinen Ionen Zn^{2+}(0,74 Å) oder auch Ni^{2+} bzw. Co^{2+} eingebaut, so ließen sich röntgenographisch nur Reflexe finden, die der $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Phase zuzuordnen sind. Auch die Gitterkonstanten zeigten keine Systematik bezüglich der verwendeten B-Ionen, vielmehr entsprechen sie denen des $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ vollständig. Sie werden hier nicht einzeln aufgeführt. Die Ni- oder Co-haltigen Präparate waren dunkelbraun gefärbt, während das "$Ba_2Zn_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" weißlich war.

Als Edukt diente in allen Versuchen nach der Jodatmethode das $Ba(NO_3)_2$ und HIO_3. Ferner wurden jeweils $ZnCO_3$, ZnO, $Zn(NO_3)_2$ bzw. Zn-Pulver, und Co_3O_4, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ bzw. $Co(IO_3)_2$ (purpurfarben), sowie $NiCO_3$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, Ni-Pulver bzw. das türkisfarbene $Ni(IO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ eingesetzt.
Bei einer Variation der Reaktionsbedingungen von 780 °C/6 min bis 950 °C/3 min, konnten jedoch keine vom $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ verschiedenen Produkte erhalten werden.

Weitere Versuche bestätigen, daß sich die relativ großen Ionen, wie Pb^{2+}(1,19 Å), Hg^{2+}(0,95 Å) und Cd^{2+}(0,95 Å) auf den B-Plätzen einbauen ließen.
Zur Darstellung von "$Ba_2Pb_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" wurden folgende Versuche unternommen:

1)	$Pb(IO_3)_2$, H_5IO_6, $Ba(NO_3)_2$:	8 x 780 °C/5 min	(JM)
2)	PbO, HIO_3, $Ba(NO_3)_2$:	3 x 880 °C/7 min	(JM)
3)	$PbO \cdot Pb(OH)_2$, HIO_3, $Ba(NO_3)_2$:	4 x 830 °C/6 min	(JM)
4)	$Pb(NO_3)_2$, HIO_3, $Ba(NO_3)_2$:	3 x 850 °C/5 min	(JM)

In den Fällen 1) bis 3) entstanden durchweg schwarze Produkte, die röntgenographisch viel $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ aufwiesen. Daneben waren aber intensive Reflexe zu finden, die sich rhombisch mit ($a = 6{,}0_6$ Å; $b = 6{,}0_1$ Å; $c = 8{,}5_1$ Å) indizieren ließen. Dies entspricht aber genau der Gitterkonstante des $BaPbO_3$ <100>, welches sich dann auch durch die Darstellung eines Vergleichspräparates $BaPb^{IV}O_3$ bestätigen ließ.

Im Fall 4) der Darstellungsversuche zeigte sich nach 3 Reaktionsperioden ein Produkt, das optisch sichtbar ringförmig angeordnete verschieden farbige Phasen aufwies. Es gab gelblich-olive Bereiche, bzw. einen grau-weißen Kernbereich.
Eine röntgenographische Untersuchung aller dieser Produkte zeigte, daß für keines ein Röntgen-Reflex auftauchte, der dem $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ entspricht. Dagegen sind für die Podukte der oliven Bereiche starke, für das Produkt des grau-weißen Bereiches ganz schwache Reflexe einer $Ba_2Pb^{IV}O_4$ - Phase zu finden. Ein Vergleichspräparat Ba_2PbO_4 ($a = 4{,}29_2$ Å, $c = 13{,}29_4$ Å) hatte als Eigenfarbe einen oliven Farbton. Ferner findet sich bei Produkten aus den gelblich-oliven Bereichen röntgenographisch erkennbar die Reflexe des PbO, wobei die stärksten bei $2\vartheta = 29{,}1°$ bzw. 30,2° lagen.

Allen Produkten des Falles 4) gemeinsam ist jedoch eine kubische Phase mit $c = 8{,}4_9$ Å, deren Zusammensetzung "$Ba_2Pb_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" sein sollte.
Eine Analyse des Produktes aus dem grau-weißen Bereich ergab bei simultaner Bestimmung einen Jodgehalt von 18,2 % (theor. 21,11 %) und einen Oxydationsgrad von '$6{,}9_2$'. Auch eine Ba-Analyse von 44,3 %, statt $45{,}6_9$ %, wie auch die Blei-Bestimmung von 22,3 % (theor. $17{,}2_3$ %) zeigten keine Übereinstimmung mit den erwarteten Werten, welches auf das Vorhandensein von PbO bzw. einem vierwertigen Blei in Form von Ba_2PbO_4 hindeutet.

Da sich aber experimentell das Pb^{IV} in den Verunreinigungen nicht ohne Zerstörung der siebenwertigen Stufe des Jodes reduzieren (H_2-Gas 24 Stunden bei 350 °C) ließ, konnte das grau-weiße Produkt nicht weiter homogenisiert werden.
Auch eine weitere Präparation von 2 x 850 °C/5 min mit einem Teil des Produktes ließ eine Zunahme von Ba_2PbO_4 erkennen. Höhere Temperaturen (920 °C) führten durch den Verlust an PbO zu vollständig inhomogenen Produkten, die dann keiner schwingungspektroskopischen Untersuchung unterworfen wurden.

Zur Darstellung von "$Ba_2Hg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" wurden $Ba(NO_3)_2$, HIO_3 mit $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ bei 700 °C/4 min zur Reaktion gebracht, wobei Stickoxide und Jod entwichen. Zwei weitere Reaktionsperioden lieferten ein gelbes Produkt, das neben vielen schwächeren Röntgenreflexen eine starke Reflexfolge aufwies, die sich kubisch mit $c = 8{,}38_7$ Å indizieren ließ. Durch den Verlust an leichtflüchtigem HgO bei weiteren Reaktionsperioden konnte diese kubische Phase nicht weiter stabilisiert werden. Schon nach zwei Reaktionsperioden traten die Röntgenreflexe des $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ deutlich hervor. Auch eine nun erfolgte Zugabe von $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ konnte den Gang der Reaktion nicht umkehren.

Eine Wiederholung der Darstellung zeigte, wie empfindlich das Produkt auf eine Temperaturerhöhung auf 780 °C reagierte. Der Verlust an HgO war nach der ersten Reaktionsperiode schon so stark, daß röntgenographisch sofort das $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ dominierte. Auf weiterführende Versuche wurde deshalb verzichtet.
Die oben gefundene Gitterkonstante des kubischen, inhomogenen Präparates "$Ba_2Hg_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" ist in die Abb.41 aufgenommen worden.

Bei der Darstellung des $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ mußte ebenfalls die leichte Flüchtigkeit des CdO berücksichtigt werden. Es wurden mehrere Darstellungsversuche gemacht. Sie sind in Kapitel 2.1.5 (Abb.1 und Abb.3), sowie Experiment **4** in Kapitel 2.1.6 aufgeführt.
Auch die folgenden Reaktionsbedingungen führten zu homogenen Verbindungen der Stöchiometrie $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$:

1) $CdCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, HIO_3 : 7 x 750 °C/5 min (JM)
2) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, HIO_3 : 7 x 780 °C/4 min (JM)

Zur Erhöhung des CdO-Dampfdruckes wurde der Reaktionstiegel mit einem Korund-Deckel versehen, um so den Verlust an leichtflüchtigem CdO gering zu halten. Zu hohe Temperaturen (> 800 °C) bzw. zu lange Reaktionszeiten (ab 8 Minuten) zerstörten die Produkte irreversibel.

Im folgenden sind nun die für die Stöchiometrie $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ gefundenen Untersuchungsergebnisse aufgeführt:

1) Analysen:

Oxydationsgrad = '7,0$_1$'; Dichte $\rho_{exp.} = 6{,}2_1$ g/cm^3
$\rho_{theor.} = 6{,}32_8$ g/cm^3

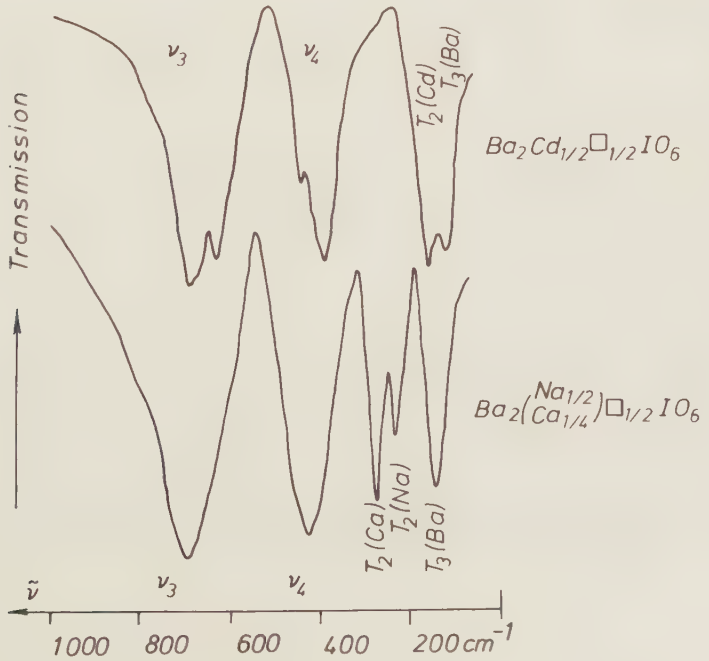
Barium = 49,4$_9$ (49,60) %
Jod = 22,8$_7$ (22,92) %
Cadmium = 10,2$_1$; 10,0$_9$; 10,1$_3$; 10,1$_7$ (10,15) %

2) Gitterkonstanten, R'-Werte:

Zu Vergleichszwecken werden die Werte für ein Ba_2CdTeO_6 <127> in Klammern ( ) mitaufgeführt.

Gitterkonstante **c** = 8,34$_6$ Å (8,347 Å)
R.G.: Fm3m **R'** = 6,6$_2$ % (siehe Tab.24)
R'(ÜS) = 23,4$_9$ %

Abbildung 40: IR/FIR - Spektrum



3) Schwingungspektroskopische Untersuchungen:

Das Ramanspektrum von $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ zeigt eine intensitätstarke Bande bei 705 cm^{-1}, der eine schwache, nur als Schulter erkennbare bei 740 cm^{-1} vorgelagert ist. Im ν_2-Bereich liegt eine sehr schwache, breite Bande bei 555 cm^{-1}. Daran schließt sich dann bei 425 cm^{-1}, im Anstieg der Erregerlinie, eine mittelstarke ν_5 an.

(IR/FIR)-spektroskopisch (siehe Abb.40) wurden eine in zwei Komponenten (700 cm^{-1}; 645 cm^{-1}) aufgespaltene ν_3 (Schwerpunkt bei 675 cm^{-1}) und eine in mehrere Komponenten aufgespaltene ν_4 gefunden. (Schwerpunkt bei 435 cm^{-1}; 460w..420sh..410s).
Im Gitterschwingungsbereich läßt sich die Bande bei 135 cm^{-1} einer T_3(Ba) zuordnen. Eine T_2(Cd) (vgl. hierzu Kapitel 4.1.5, Abb.19) findet sich bei 175 cm^{-1}. Zum Vergleich sei hier noch das Ba_2CdTeO_6 <127> mit T_2(Cd) = 172 cm^{-1} erwähnt.

Reflexionsspektroskopisch ergab sich das in der Abb.39, S.129 dargestellte Spektrum. Es lassen sich folgende Banden erkennen.

I.	22220 cm^{-1}	(54)	($\pi \longrightarrow \pi^*$)
II.	31250 cm^{-1}	(90)	siehe Text;
III.	44440 cm^{-1}	(100)	($\sigma \longrightarrow \sigma^*$)

Ein Vergleich von Perowskiten mit d^0- und d^{10}-konfigurierten B-Ionen und ähnlichen Ionenradien, wie z.B. Ca^{2+}(1,00 Å) und Cd^{2+}(0,95 Å) zeigt, daß bei gleichem A-Ion (Ba^{2+}) sich der σ - Übergang (6) bei ähnlichen Wellenzahlen befindet, während der π - Übergang (1) bzw. (2) in dem Perowskit mit d^{10}-konfiguriertem B-Ion (Cd^{2+}) um 5500 cm^{-1} nach kleineren Energien verschoben ist. Da ein Abzug der π-Elektronendichte des Sauerstoffes nicht in Betracht zu ziehen ist, sollte der π - Übergang L $\longrightarrow$ M erleichtert werden, wenn B eine d^{10}-Konfiguration besitzt. Der gleiche Befund wurde beim Ba_2CaTeO_6 und Ba_2CdTeO_6 <127> gefunden.
Der Übergang bei 31250 cm^{-1} ließe sich sowohl einem ($\sigma \longrightarrow \pi^*$) - Übergang (5) oder den π-Übergängen (3) und (4) zuordnen. Da aber im Ramanspektrum der ν_1-Bereich eine Doppelbande zeigte, was auch deutlich im (ν_3, ν_4)-Bereich (IR) erkennbar war, sollten nach Kapitel 3.1.1 verschiedene Sorten an IO_6-Oktaedern vorliegen. Die Verbindung $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ gehört somit der Gruppe (3) an. Weil aber Wechselwirkung der in unmittelbarer Nachbarschaft befindlicher Oktaeder nicht auszuschließen ist, erscheinen auch mehrere CT-Übergänge von ($\sigma \longrightarrow \sigma^*$) möglich. Es ist daher eine exakte Bandenzuordnung fraglich.

4) Physkalische Daten:

Auch hier wurden, wie in 2) zum Vergleich die Werte der Verbindung Ba_2CdTeO_6 mitaufgeführt; ihre Daten sind jeweils in Klammern geschrieben. Für die Frequenzen ν_3 und ν_4 ließen sich die Schwerpunktlagen verwenden; bei der Berechnung der Valenzkraftkonstanten wurden jeweils beide F_{11}-Werte benutzt.

a.) Symmetriekraftkonstanten

$$F_{11} = \left\langle \begin{matrix} 5{,}16\ (5{,}25) \\ 4{,}68\ (4{,}98) \end{matrix} \right\rangle \text{ mdyn/Å};$$

$F_{22} = 2{,}90\ (2{,}96)$ mdyn/Å;
$F_{33} = 3{,}32\ (3{,}27)$ mdyn/Å;
$F_{34} = -\ 0{,}10\ (0{,}09)$ mdyn/Å;
$F_{44} = 2{,}25\ (1{,}79)$ mdyn/Å;
$F_{55} = 1{,}46\ (1{,}27)$ mdyn/Å

b.) Valenzkraftkonstanten

$f_{MO}(1) = 3{,}05$ mdyn/Å; $f_{MO}(\mathbb{N}) = \left\langle \begin{matrix} 3{,}49 \\ 3{,}41 \end{matrix} \right\rangle$ (3,48) mdyn/Å;

$f_{MO/MO} = \left\langle \begin{matrix} 0{,}17 \\ 0{,}09 \end{matrix} \right\rangle$ (0,21) mdyn/Å und

$f'_{MO/MO} = \left\langle \begin{matrix} 0{,}38 \\ 0{,}30 \end{matrix} \right\rangle$ (0,36) mdyn/Å

c.) f_{AO}- bzw. f_{BO}-Kraftkonstanten

$f_{BaO} = 0{,}1_5$ mdyn/Å; $f_{CdO} = 0{,}2_6\ (0{,}2_4)$ mdyn/Å

d.) Bindungsabstand, Bindungsgrad

$\overline{MO}_{SBJ} = 1{,}93\ (1{,}94)$ Å; $\mathbb{I} =$ '1,15' ('1,14')

e.) Schwingungsamplituden

$l_{MO} = 0{,}044\ (0{,}045)$ Å;
$l_{O\ldots O} = 0{,}058\ (0{,}057)$ Å;
$l_{O\ldots\ldots O} = 0{,}062\ (0{,}063)$ Å;
$l_{O\ldots\ldots O|xy} = 0{,}032\ (0{,}031)$ Å

$l_{MO|xy} = 0{,}032\ (0{,}032)$ Å;
$l_{O\ldots O|x} = 0{,}055\ (0{,}055)$ Å;
$l_{O\ldots O|y} = 0{,}047\ (0{,}047)$ Å;

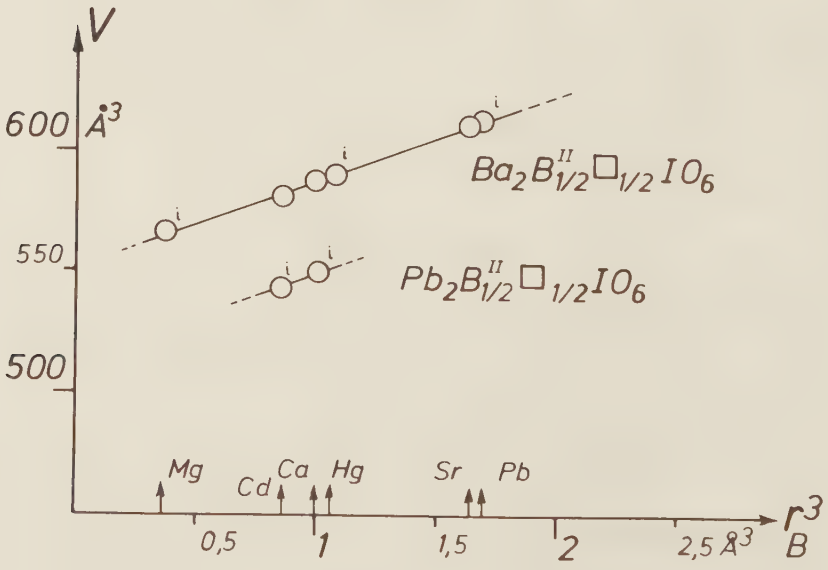
Wie die Daten unter 4)a.) bis e.) zeigen, weichen die Werte nur geringfügig für $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ von denen des Ba_2CdTeO_6 ab.

Ein Vergleich dieser Werte mit denen der Verbindungsklasse $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ (Kapitel 4.2.5) und A_2BIO_6 (Kapitel 4.1.6) ergibt nur für die F_{22} mit 2,90 mdyn/Å eine größere Abweichung (F_{22} = 3,81 bzw. 3,69 mdyn/Å) in den Symmetriekraftkonstanten.

Bei den Valenzkraftkonstanten liegt f_{MO} mit etwa 3,45 mdyn/Å geringfügig unterhalb von 3,85 (bzw. 3,74) mdyn/Å. Dagegen ist der Bindungsgrad N für $Ba_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ mit '1,15' doch kleiner als für die beiden anderen Verbindungsklassen ('1,24' bzw. '1,21').

Die zur Charakterisierung eines IO_6-Polyeders verwendeten mittleren Schwingungsamplituden zeigten nur kleine bzw. keine Abweichungen.

Abbildung 41: Gitterkonstanten



Nachdem versucht wurde, die B-Plätze durch verschiedene Ionen zu besetzen, lag der Gedanke nahe dies für die A-Plätze durch andere Ionen, wie z.B. Pb^{2+} ebenfalls zu tun.
Es ließen sich Verbindungen des Typs $Pb_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ mit B = Cd^{2+} und Ca^{2+} herstellen. Die verwendeten Edukte waren $Pb(NO_3)_2$, HIO_3 und Ca-Nitrat bzw. das Cd-Nitrat.
Zuerst wurden beide Produkte bei 780 °C/4 min zur Reaktion gebracht. Danach erfolgte eine Behandlung von 4 x 850 °C/5 min für "$Pb_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" und für "$Pb_2Cd_{1/2}\square_{1/2}IO_6$" eine von 3 x 780 °C/4 min. Es entstanden ein gelbliches Ca^{2+}-haltiges und ein grünlich-graues Cd^{2+}-haltiges Produkt.
Beide wiesen röntgenographisch eine intensitätsstarke kubische Perowskitphase auf, die sich mit **c** = $8{,}19_1$ Å bzw. mit **c** = $8{,}16_8$ Å indizieren ließ. Diese Gitterkonstanten sind in der Abb.41 eingezeichnet.

Weitere Versuche, diese Präparate zu homogenisieren schlugen fehl. Es nahmen dabei andere Produkte unbekannter Zusammensetzung an Intensität stark zu. Der stärkste Röntgenreflex beider Produkte lag bei etwa 27°.
Ferner ließen schon bei der Präparation helle Dämpfe auf den Verlust an PbO und CdO schließen, wobei sich beide Produkte dunkelbraun färbten. Es wurden daher keine weiteren Untersuchungen angeschlossen.

4. 2. 7. 2 Verbindungen des Typs $A_5(IO_6)_2$

Werden für die Stöchiometrie $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ die A- und B-Positionen mit den gleichen Ionen belegt, so ergibt sich daraus die Stöchiometrie $A_2A_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ entsprechend $A_4A\square I_2O_{12}$ bzw. $A_5(IO_6)_2$.
Für A = Erdalkali (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) sind die gefundenen Ergebnisse in den Kapiteln 4.2.3.2 und 4.2.4.2 besprochen worden. Ein "$Mg_5(IO_6)_2$" ist nicht existent; schon <35> fand nur eine Verbindung der Zusammensetzung $Mg_2I_2O_9 \cdot 13\ H_2O$, welches sich später durch <141> bestätigte.
In der Literatur finden sich darüberhinaus noch folgende Verbindungen, wobei die Stöchiometrie nicht als gesichert zu betrachten ist:

$Fe_5(IO_6)_2$ <132>	$Ni_5(IO_6)_2$ <137>
$Zn_5(IO_6)_2$ <133>	$Cd_5(IO_6)_2$ <38>
$Hg_5(IO_6)_2$ <35>	
$Cu_5(IO_6)_2 \cdot 5\ H_2O$ <131>	$Cu_5(IO_6)_2 \cdot n\ H_2O$ <29>

Für einige dieser Verbindungen wurden noch Darstellungsversuche unternommen. Am Beispiel des "$Cu_5(IO_6)_2$" sei aufgezeigt, welche Schwierigkeiten dabei bzw. bei der Analyse auftreten.

Nach der Naßmethode (siehe Kapitel 2.1.2) lassen sich die verschiedensten Salze isolieren (vgl. hierzu auch <29>). Es sind dies, mit den Edukten H_5IO_6 und $Cu(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, die grünen Verbindungen:

"$CuHIO_5 \cdot 5\ H_2O$"	(oder richtiger $Cu_2H_2I_2O_{10} \cdot 5\ H_2O$; vgl. auch <14>)
$Cu_2HIO_6 \cdot x\ H_2O$	(mit x = 0 bis 3)
$Cu(IO_4)_2$	(kristallines grünes Pulver mit stark linienreichem Röntgenspektrum; diente später als Edukt für weitere Versuche)
$Cu_5(IO_6)_2 \cdot x\ H_2O$	(mit x = 3 bis 7)

Für weitere Darstellungsversuche des "$Cu_5(IO_6)_2$" wurden stöchiometrische Mengen an H_5IO_6 und $Cu(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ eingewogen, in H_2O gelöst und langsam eingedampft. Das bald ausfallende grüne Cu-Perjodat ließ sich dann bei 25 °C über P_2O_5 trocknen.
Es erwies sich als röntgenamorph, zeigte aber IR-spektroskopisch starke Banden bei 3380 cm^{-1} und 1620 cm^{-1}, welches auf das Vorhandensein von Kristallwasser verweist. Ebenso ist eine deutlich sichtbare Bande bei 1180 cm^{-1} zu finden, welches, wie schon in Kapitel 4.1.1, S.46 gefunden, auf eine δ(IOH) - Schwingung hindeutet.

> Es kann somit folgende Aussage getroffen werden. Die Struktur des nach der Naßmethode hergestellten "$Cu_5(IO_6)_2$" besitzt keine Perowskitstruktur, ebenso befinden sich im Gitterverband Gruppen, wie $(HIO_6)^{4-}$ oder $(H_2IO_6)^{3-}$, sodaß Komplexe der Stöchiometrie $Cu_5(OH)_2(HIO_6)_2 \cdot 2\ H_2O$ oder wie $Cu_5(OH)(IO_6)(HIO_6) \cdot 4\ H_2O$ möglich wären.

Eine Entwässerung von 48 Stunden bei 110 °C erbrachte ein dunkel-braunes Pulver, das hohe Anteile an CuO aufwies. Auch zeigten sich röntgenographisch mehrere starke Reflexe, die sich keiner Perowskitstruktur zuordnen ließen. IR-spektroskopisch konnte die δ(IOH)-Bande bei 1180 cm^{-1} immer noch gefunden werden.
Werden statt 110 °C höhere Temperaturen (250 °C) zur Entwässerung benutzt, so entweichen Jod-Dämpfe, wobei gleichzeitig CuO entsteht.

Eine Darstellung nach der Jodatmethode ergab bei den Edukten $Cu(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ und HIO_3 bei den Reaktionsbedingungen von 680 °C/6 min sofort schwarze Pulver, die hauptsächlich CuO enthielten.
Bei der Darstellung nach der Trockenmethode mit H_5IO_6 und $Cu(IO_4)_2$ bei 700 °C/5 min zeigte auch hier eine sofortige Dunkelfärbung der Reaktionsprodukte die Zersetzung an. Eine zweite Reaktionsperiode ließ auch hier I_2-Dämpfe und CuO entstehen.

Von den oben aufgeführten Verbindungen konnte das "$Hg_5(IO_6)_2$" nach der Naßmethode als ein leuchtend orangefarbenes amorphes Pulver erhalten werden. Als Edukte dienten in H_2O gelöste H_5IO_6 und festes $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Auch hier zeigte eine IR-spektroskopische Untersuchung des Niederschlages starke Kristallwasser-Banden an, sowie die δ (IOH)-Schwingung bei 1220 cm^{-1}.

Wird dieses Produkt, entsprechend dem "$Cu_5(IO_6)_2$", bei 110 °C 48 Stunden getrocknet, entsteht ein rotes Pulver, das röntgenographisch ein linienreiches Spektrum aufweißt. Die IR-aktive δ (IOH)-Schwingung bei 1220 cm^{-1} konnte jedoch noch immer festgestellt werden. Eine Temperaturerhöhung von 1 x 500 °C/3 min ergab keine Änderung des IR-Spektrums; bei 4 x 600 °C für 5 min entwich deutlich sichtbar HgO als gelber Dampf, wobei sich das Produkt dunkelbraun färbte.
Da durch das Verdampfen von HgO die Stöchiometrie verloren gegangen war, wurde das Präparat nicht weiter untersucht.

> Ein nach der Jodatmethode aus den Edukten $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ und HIO_3 hergestelltes "$Hg_5(IO_6)_2$" zeigte bei Temperaturen von 600 °C für 3 min sofort durch gelbe Dämpfe das Entweichen von HgO an.

Ein "$Cd_5(IO_6)_2$" ließ sich nach der Naßmethode nicht als Niederschlag gewinnen, deshalb wurde hier die Jodatmethode (HIO_3; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ mit 4 x 750 °C/5 min) versucht. Es entstand ein hellgelbes kristallines Pulver, das nur wenige starke Röntgen-Reflexe aufwies, sich aber nicht indizieren ließ. Die beiden stärksten Reflexe lagen bei 2ϑ = 27,35°(90) und bei 28,25°(72 rel.Einheiten).
Eine simultane Bestimmung des Oxydationsgrades von '$6{,}8_9$', sowie des Jodgehaltes von 28,5 % zeigte klar, daß der Jodgehalt deutlich unter dem für ein "$Cd_5(IO_6)_2$" erwarteten von 32,85 % blieb.
Auch eine IR-spektroskopische Untersuchung ließ das Vorhandensein von $(HIO_6)^{4-}$ oder ähnlichen Gruppen zu.

4. 2. 7. 3 Mischkristalle

Von der Stöchiometrie A_2BIO_6 konnte durch Ersetzen von B^I durch ein ($B^{II}_{1/2}\square_{1/2}$) die in Kapitel 4.1 besprochene Verbindungsklasse erhalten werden. Ebenso ließe sich aber auch ein B^I durch ($B^{III}_{1/3}\square_{2/3}$) ersetzen, wie z.B. in $Ba_2SE^{3+}_{1/3}\square_{2/3}ReO_6$ <4>, $\hat{=}$ $Ba_4(SE^{III}_{2/3}\square_{1/3})(Re_2\square O_{12})$, an den Re^{7+}-Verbindungen gezeigt wurde.

Zur Darstellung I^{7+}-haltiger Perowskite der Stöchiometrie $Ba_2SE^{3+}_{1/3}\square_{2/3}IO_6$ wurden folgende Versuche unternommen.
Als dreiwertige Ionen boten sich die SE^{3+}-Ionen mit den Ionenradien (Lu^{3+}: 0,86 Å) bis (La^{3+}: 1,03 Å) an. Auch ein Bi^{3+}(1,03 Å), sowie die kleineren Ionen Au^{3+}(0,85 Å) und In^{3+}(0,80 Å) wurden verwendet. Als Edukte dienten bei allen Darstellungsversuchen nach der Jodatmethode $Ba(NO_3)_2$ und HIO_3. Ferner wurden die untenstehenden Verbindungen mit den dort aufge-

führten Reaktionsbedingungen benutzt:

1) SE_2O_3 (La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er): 4 x 950 °C/6 min
2) $La(IO_3)_3$: 2 x 870 °C/6 min
3) $La_2H_2I_2O_{11}$ 3 H_2O : 2 x 850 °C/4 min
4) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$:
   $Nd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$: 3 x 800 °C/6 min
   $Er(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$:
5) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$: 4 x 830 °C/5 min
6) $Au(NH_3)_4(NO_3)_3$: 3 x 800 °C/5 min

Als Reaktionsprodukte entstanden durchweg Präparate, die röntgenographisch stets starke Reflexe zeigten, die sich einem $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ zuordnen ließen, und eventuell vorhandene andere Strukturen überdeckten.

Die Oxide der dreiwertigen "Seltenen Erden" erwiesen sich als so reaktionsträge, daß schon nach einer Reaktionsperiode die Röntgenreflexe des $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ (**a** = 10,46 Å; **c** = 58,5 Å des "$Ba_2La_{1/3}\square_{2/3}IO_6$") neben denen eines SE_2O_3 auftraten. Deshalb wurde in den Fällen 2) bis 4) versucht aktivere Edukte zu verwenden. Es zeigte sich aber auch hier, daß schon nach 2 bis 4 Reaktionsperioden die $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Reflexe (**a** = 10,47 Å; **c** = 58,4 Å des "$Ba_2Nd_{1/3}\square_{2/3}IO_6$") neben denen der SE_2O_3 auftraten.

Dann wurde versucht mit anderen 3-wertigen Ionen (Bi^{3+}, Au^{3+}) ein Gitter mit Perowskitstruktur aufzubauen. Hier zeigten sich sofort sehr starke $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Reflexe, deren Gitterkonstanten sich gegenüber denen aus Kapitel 4.2.2 nur geringfügig geändert hatten.
Es gelang auch hier nicht, eine dem Re^{7+} entsprechende Verbindung mit I^{7+} nach der Jodatmethode herzustellen.

Nach Kapitel 4.1.3 bzw. 4.2.2 lassen sich innerhalb der Verbindungsklasse A_2BIO_6 bzw. $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ Mischkristalle bilden. Nun sollte versucht werden zwischen Perowskiten der Stöchiometrie ABO_3 und A_2BIO_6 Mischkristalle herzustellen.
So wurde für die Reihe ($BaPbO_3$ - Ba_2LiIO_6) entsprechend der allgemeinen Formel $Ba_{1+x}Pb_{1-x}Li_xI_xO_{3+3x}$: (x = 0; 1/10; 1/4; 1/2; 3/4 und 4/5) ein Präparat hergestellt. Als Edukte dienten Nitrate und HIO_3, wobei nach der Jodatmethode bei 3 x 860 °C/8 min gearbeitet wurde. (- Das hier dargestellte $BaPbO_3$ (Pb^{IV}: 0,775 Å) diente in Kapitel 4.2.7.1 als Vergleichspräparat -).
Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß für geringe Ba_2LiIO_6 -Konzentrationen die $BaPbO_3$-Phase stark dominierte, ohne dabei seine Gitterkonstante zu ändern. Sie lag z.B. für (x = 1/4) bei (**a** = 6,06$_4$ Å; **b** = 6,01$_5$ Å; **c** = 8,52$_0$ Å). Als eine weitere Phase tauchten immer, wenn auch sehr gering, die Röntgenreflexe des $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ auf.
Für x = 1/2, dh. "$Ba_3LiPbIO_9$" oder $Ba_2(Li_{2/3}Pb_{1/3})(Pb_{1/3}I_{2/3})O_6$ ließen sich

zwei intensitätsstarke Perowskitphasen mit $c_I = 8{,}19_4$ Å und $c_{II} = 8{,}49_1$ Å nebeneinander indizieren. Sie könnten somit den beiden Eckverbindungen $BaPbO_3$ und Ba_2LiIO_6 zugeordnet werden.
Auf der jodreichen Seite (x = 3/4; 4/5) wurden ebenfalls bräunliche Pulver erhalten. Sie zeigten beide die erwartete Phase des Ba_2LiIO_6, sowie geringe Spuren an $BaPbO_3$, wie auch an $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$.

Es wurde ferner eine ähnlich Mischkristallreihe, $Ba_{1+x}Ce_{1-x}Na_xI_xO_{3+3x}$, versucht herzustellen (Ce^{IV}: 1,01 Å). Die Gitterkonstanten der reinen Verbindungen sind für $BaCeO_3$ **c** = $8{,}79_1$ Å und für Ba_2NaIO_6 **c** = $8{,}33_6$ Å.

Es lassen sich hier ähnliche Ergebnisse erzielen, wie in der obigen Mischkristallreihe. Wobei für (x = 1/2) wiederum zwei Phasen entstanden, deren Gitterkonstanten sich mit $c_I = 8{,}77_5$ Å ($BaCeO_3$) und $c_{II} = 8{,}34_9$ Å (Ba_2NaIO_6) geringfügig gegenüber den Eckverbindungen geändert hatten.

> Weitere Behandlungen dieser Phasen mit 3 x 880 °C/6 min ließen keine Änderung der Gitterkonstanten erkennen. Auch eine Temperaturerhöhung auf 1 x 980 °C/7 min erbrachte keine Homogenisierung dieses Präparates.

Es scheint also mit den oben aufgeführten Perowskiten ABO_3 und A_2BIO_6 eine Mischkristallbildung nicht möglich zu sein. Darstellungsversuche für eine Mischkristallreihe von Typ ABO_3 mit $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ wurden nicht unternommen.

Eine weitere Möglichkeit der Mischkristallbildung war zwischen A_2BIO_6 und Perowskiten mit Kationenfehlstellen:

a.) "$Ba_2Pb^{IV}_{1/4}\square_{3/4}IO_6$" - Ba_2NaIO_6 : (x = 1/3; 1/2; 2/3)

b.) "$Ba_2Nd^{III}_{1/3}\square_{2/3}IO_6$" - Ba_2NaIO_6 : (x = 1/4; 1/2; 3/4)

c.) $Ba_2Ca^{II}_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Ba_2NaIO_6 : (x = 1/4; 1/2; 3/4)

Bei den Experimenten fand die Jodatmethode Verwendung, wobei $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$ und HIO_3 als Edukte dienten. Die entsprechenden Reaktionspartner und die Reaktionsbedingungen waren:

a.) $Pb(NO_3)_2$ 3 x 860 °C/5 min
b.) $Nd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ 4 x 840 °C/6 min
c.) $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ 4 x 920 °C/8 min + 1 x 970 °C/6 min

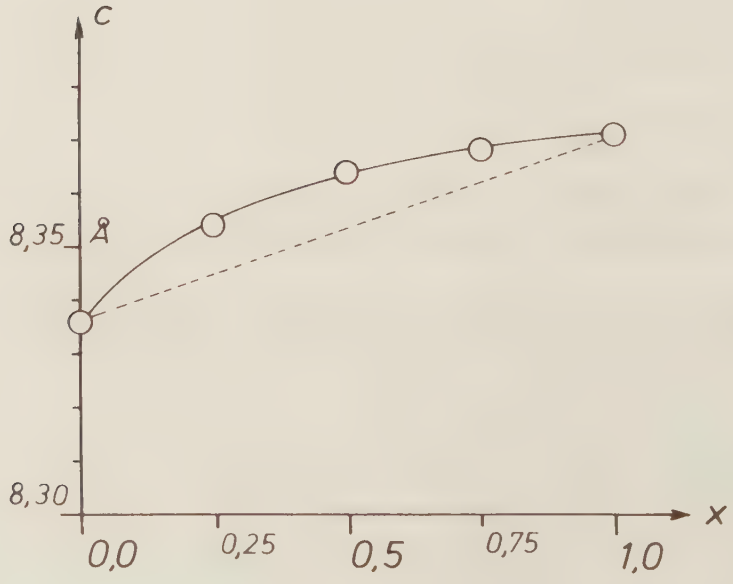
Im Fall a.) entstanden für alle x sofort braune, kristalline Produkte, deren Phasen sich einem $BaPbO_3$ (**c** = $8{,}49_7$ Å) und dem Ba_2NaIO_6 (**c** = $8{,}34_0$ Å) zuordnen ließen. Daneben ließen sich auch geringe Mengen an $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ feststellen. Weitere Reaktionsperioden stabilisierten die vorhandenen Phasen.

Im Fall b.) entstand für x = 1/2 ("$Ba_2Na_{1/2}Nd_{1/6}\square_{1/3}IO_6$") nach der zweiten Reaktionsperiode ein fast reines kubisches Präparat, das daneben nur Spuren an $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ aufwies. Dieses Präparat ließ sich kubisch mit **c** = $8{,}38_7$ Å indizieren. Weitere Reaktionsperioden konnten das Präparat nicht homogenisieren, vielmehr entstanden Phasen die sich einem Nd_2O_3 zuordnen ließen, wobei auch die $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ - Reflexe deutlich zunahmen. Für (x = 1/4) entstanden Produkte, die viel, bzw. für (x = 3/4) geringe Mengen an $Ba_2Ba_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ enthielten, dafür aber Ba_2NaIO_6.

Im Fall c.) konnte zwischen bei beiden Eckverbindungen Ba_2NaIO_6 und $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$ vollständige Mischbarkeit festgestellt werden. Es entstanden durchweg kubische, homogene Präparate, deren Gitterkonstanten in untenstehender Abbildung dargestellt sind. Wie diese Abbildung zeigt, liegt keine Linearität vor.

Gitterkonstanten $Ba_2Na_{1-x}Ca_{1/2\cdot x}\square_{1/2\cdot x}IO_6$

x =	0	1/4	1/2	3/4	1
c =	$8{,}33_6$ Å	$8{,}35_5$ Å	$8{,}36_4$ Å	$8{,}36_9$ Å	$8{,}37_1$ Å



Im folgenden werden die analytischen Ergebnisse für das Präparat (x = 1/2) $Ba_2Na_{1/2}Ca_{1/4}\square_{1/4}IO_6$ zusammengefaßt.

1) Analysen:

Oxydationsgrad = '6,9_6'; Dichte $\rho_{exp.} = 5{,}7_5$ g/cm^3, $\rho_{theor.} = 5{,}89_3$ g/cm^3

Barium	= 52,5_4	(52,92) %
Calcium	= -	(1,93) %
Natrium	= 2,1_8	(2,21) %
Jod	= 24,5_7	(24,45) %

2) Schwingungspektroskopische Untersuchungen:

Das Ramanspektrum zeigt im ν_1-Bereich zwei intensitätsstarke Banden bei 705 cm^{-1} und 715 cm^{-1}, denen eine schwächere Bande bei 740 cm^{-1} vorgelagert ist. Deutlich sichtbar ist die schwache ν_2 bei 640 cm^{-1} zu erkennen, und auch die ν_5 zeigt sich als mittelstarke Bande bei 430 cm^{-1}.

(IR/FIR)-spektroskopisch (Abb.40) findet man die starken ν_3-(725sh..695s cm^{-1}) und ν_4-(475sh..465sh..430s cm^{-1}) Schwingungen. Im Gitterschwingungsbereich läßt sich die Bande bei 140 cm^{-1} einer T_3(Ba) zuordnen. Die beiden starken Banden bei 270 cm^{-1} bzw. 235 cm^{-1} entsprechen dann einer T_2(Ca)- (vgl. Kapitel 4.1.5) bzw. einer T_2(Na)-Gitterschwingung (siehe Kapitel 4.2.4, S.129).

Reflexionsspektroskopisch ergab sich das in der Abb.39 dargestellte Spektrum. Es lassen sich mehrere Übergänge erkennen, wobei ihre exakte Zuordnung zu den entsprechenden π- bzw. σ-Übergängen nicht möglich ist:

I.	28010 cm^{-1}	(37)	($\pi \longrightarrow \pi^*$)
II.	33890 cm^{-1}	(54)sh	(π ,$\sigma \longrightarrow$?)
III.	37730 cm^{-1}	(79)sh	(π ,$\sigma \longrightarrow$?)
IV.	45450 cm^{-1}	(100)	($\sigma \longrightarrow \sigma^*$)

4) Physkalische Daten:

Hierbei wurden für die ν_3 bzw. die ν_4 die Frequenzen 695 cm^{-1} bzw. 430 cm^{-1} verwendet; in den Klammern finden sich zu Vergleichszwecken die Werte für die Verbindungen Ba_2NaIO_6 und auch $Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$. Bei den Valenzkraftkonstanten wurden alle drei F_{11}-Werte verwendet, welches bei den mittleren Schwingungsamplituden jedoch zu keinerlei Unterschied in den berechneten Werten führte.

a.) Symmetriekraftkonstanten

$$F_{11} = \left\langle \begin{matrix} 5{,}19 \\ 4{,}82 \\ 4{,}77 \end{matrix} \right\rangle \quad \left(4{,}87;\ \begin{matrix} 5{,}20 \\ 4{,}67 \end{matrix} \right) \text{ mdyn/Å}$$

$$F_{22} = 3{,}84 \quad (3{,}85;\ 3{,}81) \text{ mdyn/Å}$$
$$F_{33} = 3{,}52 \quad (3{,}45;\ 3{,}53) \text{ mdyn/Å}$$
$$F_{34} = -\,0{,}09 \quad (0{,}09;\ 0{,}08) \text{ mdyn/Å}$$
$$F_{44} = 2{,}21 \quad (2{,}15;\ 2{,}13) \text{ mdyn/Å}$$
$$F_{55} = 1{,}49 \quad (1{,}50;\ 1{,}49) \text{ mdyn/Å}$$

b.) Valenzkraftkonstanten

$$f_{MO}(N) = \left\langle \begin{matrix} 3{,}90 \\ 3{,}84 \\ 3{,}82 \end{matrix} \right\rangle \quad \left(3{,}82;\ \begin{matrix} 3{,}90 \\ 3{,}82 \end{matrix} \right) \text{ mdyn/Å}$$

$$f_{MO/MO} = \left\langle \begin{matrix} 0{,}23 \\ 0{,}16 \\ 0{,}14 \end{matrix} \right\rangle \quad \left(0{,}17;\ \begin{matrix} 0{,}23 \\ 0{,}14 \end{matrix} \right) \text{ mdyn/Å}$$

$$f'_{MO/MO} = \left\langle \begin{matrix} 0{,}39 \\ 0{,}33 \\ 0{,}31 \end{matrix} \right\rangle \quad \left(0{,}37;\ \begin{matrix} 0{,}37 \\ 0{,}28 \end{matrix} \right) \text{ mdyn/Å}$$

c.) Bindungsabstand, Bindungsgrad

$\overline{MO}_{SBJ}$ = 1,90 (1,90; 1,90) Å; N = '1,24' ('1,23'; '1,24')

d.) Schwingungsamplituden

l_{MO} = 0,043 Å
$l_{O\ldots O}$ = 0,056 Å

$l_{O\ldots\ldots O}$ = 0,058 Å
$l_{O\ldots\ldots O\perp xy}$ = 0,030 Å

$l_{MO\perp xy}$ = 0,031 Å
$l_{O\ldots O\perp x}$ = 0,053 Å
$l_{O\ldots O\perp y}$ = 0,046 Å

4. 3 Untersuchungen an (1:2)-geordneten Perowskiten des Typs $A_3 B M_2O_9$

Verbindungen dieses Typs, wobei A = Ba^{2+} (bzw. Sr^{2+}) ist, sind in der Literatur bereits mehrfach untersucht worden. Hierbei ergaben sich mannigfaltige (B/M)-Ladungskombinationen (loc.cit.<5><78><134><135><142>).
Alle diese Verbindungen, mit einer geordneten Verteilung von B und M, kristallisieren entweder in einer (3 L)-Schichtenstruktur <78> mit ausschließlich eckenverknüpften Oktaedern, oder in einer hexagonalen (6 L)-Struktur.

Werden nun in der Stöchiometrie $A_3BM_2O_9$ auf den A-Plätzen auch einwertige Ionen zugelassen, so ergeben sich viele weitere Ladungskombinationen. Hiervon sollen Verbindungen mit siebenwertigen M-Ionen der Stöchiometrie $A_3^I (B^I M_2^{VII}) O_9$ näher betrachtet werden.

Für siebenwertige M-Ionen, wie Re^{VII} und Os^{VII}, konnte in der Literatur keine Verbindung obiger Stöchiometrie gefunden werden. Eine eigene Darstellung von "$K_4Re_2O_9$" nach der Trockenmethode mit den Edukten Re-Pulver und KNO_3 (bzw. K_2CO_3) scheiterte an der hohen Flüchigkeit des $KReO_4$.
Als einziger Vertreter dieses Typs ist das $K_4I_2^{VII}O_9$ in der Literatur <16> beschrieben.

4. 3. 1 Darstellung und Analyse von $A_3^I B^I I_2^{VII} O_9$

Für die Stöchiometrie $A_3BI_2O_9$ wurden systematische Untersuchungen durchgeführt, wobei als einwertige A- bzw. B-Ionen die Alkali-Metalle (Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+) Verwendung fanden. Auch die Darstellung mit (NH_4^+)-Ionen, wie auch mit $Ag^+(4d^{10}$; 1,15 Å) ließ sich versuchen. Dagegen unterblieben Versuche mit $Tl^+(6s^2$; 1,50 Å) und $Au^+(5d^{10}$; 1,37 Å).

Bei allen Darstellungsversuchen wurde die in Kapitel 2.1.2 aufgezeigte Naßmethode verwendet. Hierzu wurden stöchiometrische Mengen an H_5IO_6 in 10 bis 20 ml Wasser gelöst, und auf etwa 80 °C erwärmt. Danach erfolgte die Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Alkali-Carbonaten.
Das nach kurzem Erhitzen austretende CO_2 zeigte das Auflösen der Carbonate an. Es entstanden in der Hitze (~80 °C) klare Lösungen; nur in den Ag^+-haltigen Lösungen trat sofort ein rotbrauner Niederschlag auf.
Kühlt man nun diese klaren Lösungen in Eis ab, so kristallisieren Salze, wie KIO_4, $CsIO_4$, $(NH_4)_2H_3IO_6$ und ähnliche aus, die sich aber in der Hitze sofort wieder lösen.

Wie in Kapitel 2.1.2 gezeigt wurde, liegen in dieser wässrigen Lösung keine

freien IO_4^--Ionen vor, sondern $(H_2I_2O_{10})^{4-}$-Gruppen. Werden nun diese Lösungen langsam (24 h) bei 110 °C eingedampft, so kristallisieren Salze der Stöchiometrie $A_4(H_2I_2O_{10})\cdot 8\ H_2O$ (mit A^I = Cs^+, Rb^+, K^+) (vgl. hierzu <26>) bzw. $A_2H_3IO_6$ (mit A^I = Na^+, NH_4^+) aus. Alle Salze erweisen sich an der Luft als stabil und ließen sich wieder in H_2O auflösen.

Untersucht man das $Cs_4(H_2I_2O_{10})\cdot 8\ H_2O$ genauer, so konnte ein Oxydationsgrad von '7,O_2' und ein Jodgehalt von 26,7$_0$ % (theor. 26,79 %) gefunden werden. Eine Entwässerung von 48 Stunden bei 110 °C erbrachte bei 140 mg Substanz einen Gewichtsverlust von etwa 3 mg (~2 %), der sich aber nach einer 24-stündigen Lagerung an der Luft wieder egalisierte. Dies deutet einerseits auf den Verlust von etwa 9 H_2O hin, aber anderseits auch darauf, daß die dabei vermutlich gebildete Verbindung $Cs_4I_2O_9$ hygroskopisch ist und den Wasserverlust kurzfristig wieder ausgleicht. Ein in abgeschlossenen Ampullen aufbewahrtes Produkt der Zusammensetzung $Cs_4I_2O_9$ zeigte absolute Gewichtskonstanz, wenn es nach 4 Tagen geöffnet und bei 110 °C ausgeheizt wurde.

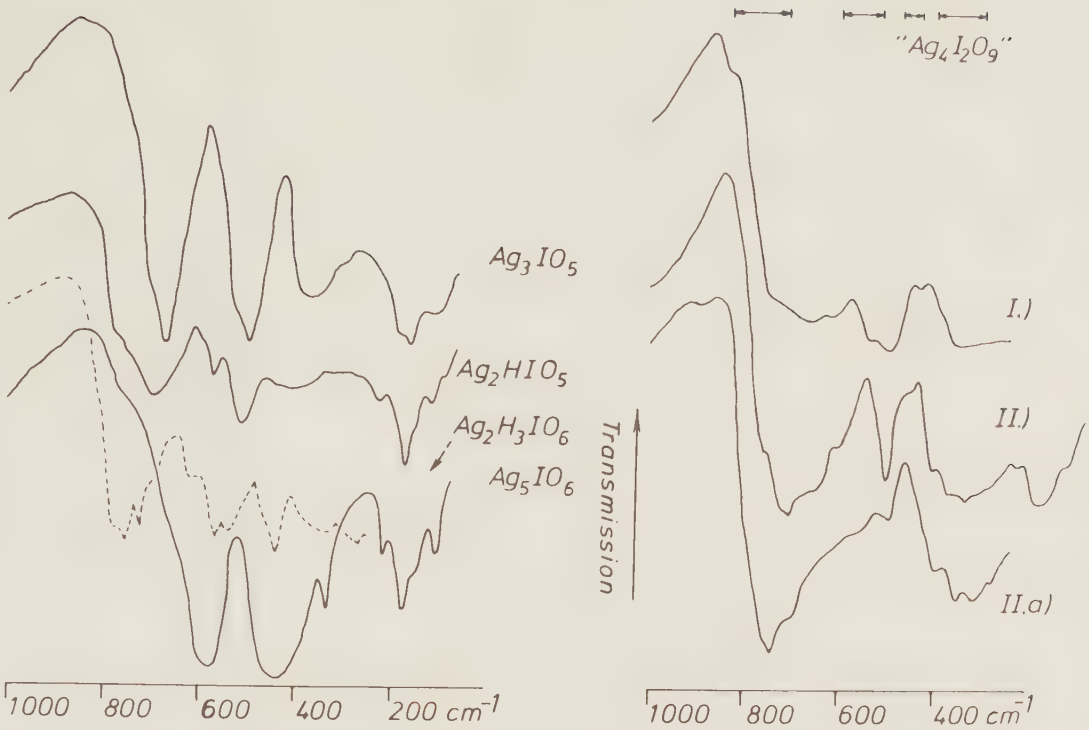
Versuche, die in schönen Rhomboedern auskristallisierende Verbindung $(NH_4)_2H_3IO_6$ (Kristallstruktur, siehe <22>) nach einem "$(NH_4)_4I_2O_9$" zu entwässern, gelangen unter den Reaktionsbedingungen von 38 Stunden bei 110 °C nicht. Es bildete sich hier das in einer Scheelit-Struktur kristallisierende NH_4IO_4 mit den Gitterkonstanten (**a** = $5{,}93_8$ Å; **c** = $12{,}78_8$ Å), vgl. <149>.

Die Darstellung eines "$Ag_4I_2O_9$" bereitete Schwierigkeiten. Eine von CURTI <18> bzw. PARTINGTON <17> beschriebene Entwässerung von verschiedenen Ag-Perjodaten wurde versucht.
Hierzu wurden die reinen Salze, wie $Ag_2H_3IO_6$ und Ag_2HIO_5, nach <34> präpariert. Ihre IR/FIR-Spektren sind ausschnittsweise in Abb.42 dargestellt, wobei die rotbraune Verbindung Ag_2HIO_5 zusätzlich eine schwache Bande bei 1220 cm^{-1}, und das gelbgrüne $Ag_2H_3IO_6$ eine breite Bande bei 1250 cm^{-1} aufweist. Wasserbanden bei 1600 und 3400 cm^{-1} traten nicht auf.

Wie <24> gefunden hat, liegen im $Ag_2H_3IO_6$ reine IO_6-Oktaeder (genauer H_3IO_6-Polyeder) vor und nicht wie <17> und <18> angenommen haben, die Verbindungen "$Ag_4I_2O_9\cdot H_2O$" für das Ag_2HIO_5 und "$Ag_4I_2O_9\cdot 3\ H_2O$" für das $Ag_2H_3IO_6$.

Eine Dehydration des rotbraunen Ag_2HIO_5 und des grünen $Ag_2H_3IO_6$ bei 80 °C bis 90 °C während 48 Stunden unter Vakuum, erbrachte dunkelbraune bis schwarze Pulver, deren IR/FIR-Spektren in der Abb.42 als (Nr.I und Nr.II) dargestellt sind.
Diese beiden Spektren zeigen deutlich die Banden des Ag_3IO_5; z.T. auch die eines Ag_5IO_6. Ebenso ist in beiden Spektren die Bande des Silberjodates AgI^VO_3 <146><147> zu erkennen, jedoch keine für ein IO_4^- typische Bande bei etwa 850 cm^{-1}.

Abbildung 42: IR/FIR - Spektren von Silber-Perjodaten



Eine weitere Dehydration beider Produkte (Nr.I und Nr.II) während 4 h bei 110 °C an der Luft ergab für (Nr.II) das IR/FIR-Spektrum (Nr.IIa); aus (Nr.I) entstand ebenfalls ein Produkt mit einem ähnlichen IR/FIR-Spektrum. In diesem Spektrum (Nr.IIa) ist klar die Zunahme an $AgIO_3$ zu erkennen, wobei die Reaktionsschritte nach folgendem Schema verlaufen könnten:

$$4\ Ag_2H_3IO_6\ (\ Ag_2HIO_5\ ) \xrightarrow{T} 2\ Ag_3IO_5 + 2\ AgIO_3 + 6\ (2)\ H_2O\uparrow + O_2\uparrow$$

$$Ag_3IO_5 \xrightarrow{T} Ag_5IO_6 + AgIO_3 + 1/2\ O_2\uparrow$$

Durch Vergleich mit den später zu besprechenden IR/FIR-Spektren von $A_4I_2O_9$-Verbindungen (siehe Kapitel 4.3.4) ließ sich abschätzen, in welchen Bereichen Schwingungsbanden eines "$Ag_4I_2O_9$" auftauchen müßten. Sie sind in der Abb.42 als Doppelpfeil (|⟷|) angedeutet.

> Eine Präparation des "$Ag_4I_2O_9$" wurde auch in reinem Methanol versucht. Hierzu ließen sich 0,0005 mol an H_5IO_6 in 20 ml CH_3OH lösen. Bei einer Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Ag_2CO_3 konnte die Entwicklung von CO_2 beobachtet werden.
> Gleichzeitig bildete sich aber ein blaßgelber Niederschlag, der sich bei Zugabe von wenigen Tropfen H_2O sofort zu rotbraunem Ag_2HIO_5 umbildete. Auch beim Abfiltrieren des blaßgelben Niederschlages an der Luft bildete sich noch während des Filtrationvorganges Ag_2HIO_5.
> Ebenso wurde aus dem blaßgelben Produkt ein schwarzes Pulver erhalten, wenn das Methanol während 12 h bei 110 °C abdampfte. Das IR/FIR-Spektrum dieses Produktes zeigte große Ähnlichkeit mit dem des Ag_5IO_6.

Auf weitere Präparationsversuche von "$Na_4I_2O_9$", "$(NH_4)_4I_2O_9$" und "$Ag_4I_2O_9$" wurde verzichtet.

Versuche am Beispiel der Reihe $Cs_{4-4x}Rb_{4x}I_2O_9$ zeigten, daß zwischen den einzelnen Reihen keine Mischkristallbildung stattfindet, denn für ($1/4 < x < 1$) entstanden zweiphasige Produkte.
Im weiteren wird allein auf die Darstellung folgender Systeme eingegangen.

1.) $Cs_3\ B^I\ I_2O_9$: B^I = NH_4^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+
2.) $Rb_3\ B^I\ I_2O_9$: = NH_4^+, Na^+, K^+, Rb^+
3.) $K_3\ B^I\ I_2O_9$: = NH_4^+, Na^+, K^+

Bei allen Präparaten wurden die Alkali-Carbonate stöchiometrisch eingewogen (0,001 mol) und in einer wässrigen H_5IO_6-Lösung wie schon oben beschrieben aufgelöst.

Danach erfolgte eine Dehydration bei 110 °C an der Luft während 40 bis 60 Stunden, wobei die $(H_2I_2O_{10})^{4-}$-Phase übergangen wurde. Es entstanden für die (K, Rb, Cs)-haltigen Präparate (B^I) durchweg hell-klare, dünne und kristalline Plättchen, die miteinander verwachsen waren. Ihr Durchmesser betrug etwa 3 mm und die Dicke 0,1 mm.
Auch das $K_3(NH_4)I_2O_9$ kristallisierte in solchen Plättchen, während alle anderen Produkte Kristallnadeln ausbildeten.

Die Kristalle ließen sich bei etwa 100 °C Umgebungstemperatur fein verreiben und mußten auf Grund einer möglichen Hygroskopie unter N_2 in Schlenkrohren aufbewahrt werden. Zu analytischen Zwecken (Raman-Spektren, Analysen) wurden sie z.T. dann in Kapillaren eingeschmolzen.

Der Alkali-Gehalt obiger Produkte konnte mit Hilfe der AES-Methode (siehe Kapitel 6.4.1) ermittelt werden. Die so gefundenen Analysewerte sind in der Tab.32 aufgeführt. Die etwas zu hohen K-Analyse-Werte haben ihre Ursache vermutlich darin, daß Teile des unter Wasser zerstoßenen Kapillarglases in Lösung gingen.
Die restlichen Ergebnisse, wie auch die potentiometrische Jod-Bestimmung, zeigen ein gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Auch die ermittelten Dichtewerte (nach Kapitel 6.4.6 und 4.3.2) zeigen entsprechend ihrer Fehlerschranke eine recht gute Übereinstimmung. Die gefundenen Oxydationsgrade von '$6{,}9_3$' bis '$6{,}9_9$' kommen dem theoretisch erwarteten I^{7+} sehr nahe.

Tabelle 32: Analysen der $A_3BI_2O_9$ - Perowskite

Verbindung	Alkali - Ionen in %				Jod-Analyse in %		Dichte g/cm³	
	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	ber.
	(Cs^+:)							
Cs_3 Cs I_2O_9	$57{,}1_3$	57,20			$27{,}4_0$	27,31	$4{,}8_1$	$5{,}00_0$
			(Rb^+:)					
Cs_3 Rb I_2O_9	$45{,}2_2$	45,20	$9{,}4_9$	9,69	$28{,}6_9$	28,78	$4{,}8_2$	$4{,}99_7$
			(K^+:)					
Cs_3 K I_2O_9	$47{,}6_3$	47,71	$4{,}8_0$	4,68	$30{,}4_0$	30,37	-	$4{,}93_4$
	(Rb^+:)							
Rb_3 Rb I_2O_9	$46{,}1_8$	46,22			$34{,}2_1$	34,31	$4{,}3_2$	$4{,}40_1$
			(K^+:)					
Rb_3 K I_2O_9	$36{,}9_2$	37,14	$5{,}8_0$	5,67	$36{,}6_5$	36,77	$4{,}2_1$	$4{,}30_5$
	(K^+:)							
K_3 K I_2O_9	$28{,}3_8$	28,22			$45{,}6_7$	45,79	$3{,}5_8$	$3{,}60_7$

Tabelle 33: Gitterkonstanten

Verbindung	B^I-Radius Å		a Å	c Å	Bemerkung
Cs_3 Cs I_2O_9	(1,67)		$6,60_8$	$16,32_2$	6 L; c/6 = 2,72 Å
Cs_3 Rb I_2O_9	(1,52)		$6,58_2$	$15,62_2$	6 L; c/6 = 2,60 Å
Cs_3 K I_2O_9	(1,38)		$6,51_0$	$15,32_5$	6 L; c/6 = 2,55 Å
Cs_3 $NH_4I_2O_9$ i)	(1,47)		$6,60_2$	$16,31_8$	6 L des $Cs_4I_2O_9$
		und	$5,92_0$	$14,35_5$	Scheelit ($CsIO_4$)
Cs_3 Na I_2O_9 i)	(1,02)		$6,57_2$	$16,03_1$	6 L des $Cs_4I_2O_9$
		und	$5,30_2$	$11,93_7$	Scheelit ($NaIO_4$)
Rb_3 Rb I_2O_9			$6,39_7$	$15,75_0$	6 L; c/6 = 2,63 Å
Rb_3 K I_2O_9			$6,31_8$	$15,40_3$	6 L; c/6 = 2,57 Å
Rb_3 $NH_4I_2O_9$ i)			$6,39_1$	$15,74_2$	6 L des $Rb_4I_2O_9$
		und	$5,87_3$	$12,93_2$	Scheelit ($RbIO_4$)
Rb_3 Na I_2O_9 i)			$6,34_3$	$15,68_2$	6 L des $Rb_4I_2O_9$:Na
		und	$5,31_2$	$11,93_2$	Scheelit ($NaIO_4$)
K_3 K I_2O_9			$6,20_4$	$15,30_5$	6 L; c/6 = 2,55 Å
K_3 $NH_4I_2O_9$ i)			$6,22_0$	$15,32_9$	siehe Text
K_3 Na I_2O_9 i)			$6,18_8$	$15,29_8$	6 L des $K_4I_2O_9$:Na
		und	$5,30_9$	$11,94_0$	Scheelit ($NaIO_4$)

4. 3. 2 Röntgenographische Untersuchungen

Die nach Kapitel 6.2 durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen ergaben Zählrohraufnahmen, die Linienmuster von Perowskiten mit einer hexagonalen (6 L)-Struktur zeigten. Ihre Gitterkonstanten sind in der Tab.33 aufgeführt. In der Abb.43 ist die Abhängigkeit des Gittervolumens von r_B^3('VI'), dem Radius der B^I-Ionen dargestellt.

Na-haltige Produkte, wie z.B "$Cs_3NaI_2O_9$" enthielten neben den (6 L)-Reflexen auch eine deutlich zu identifizierende Scheelitphase, deren Zellabmessungen (a = $5,30_2$ Å; c = $11,93_7$ Å) denen von $NaIO_4$ <148> entsprechen. Die Gitterkonstanten dieser und der weiteren Na-haltigen Präparate sind in der Tab.33 mitaufgeführt. Sie gleichen eher denen der reinen $A_4I_2O_9$-Verbindungen, die dann einen geringen Anteil an Fremdionen (Na^+) tolerieren. Ebenso passen sich diese Produkte nicht, wie in der Abb.43 deutlich wird, dem Gang der Reihe $A_3B^II_2O_9$ an. Sie wurden daher nicht weiter untersucht.

---

i) inhomogene Präparate

Abbildung 43: Gitterkonstanten der $A_3BI_2O_9$ - Perowskite

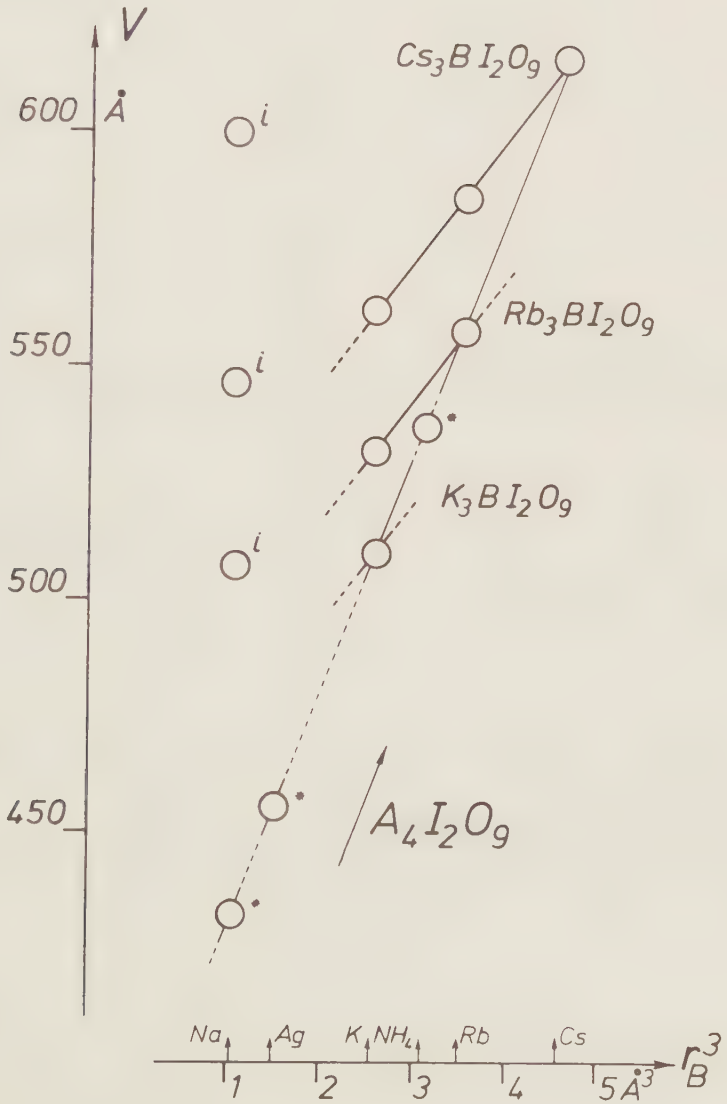
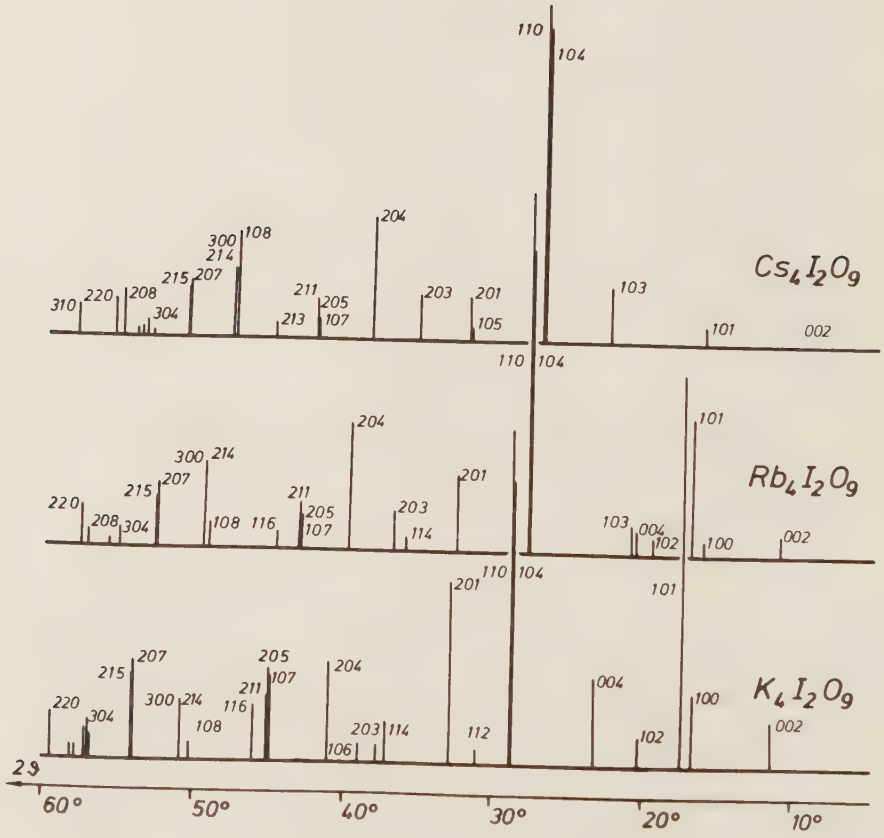


Abbildung 44: Strichdiagramme



Bei den Produkten "$Cs_3(NH_4)I_2O_9$" und "$Rb_3(NH_4)I_2O_9$" zeigte die röntgenographische Untersuchung immer ein zwei-phasiges Präparat an. Die eine Phase ließ sich problemlos den Scheeliten $CsIO_4$ bzw. $RbIO_4$ <149> zuordnen. Ihre Gitterkonstanten sind ebenfalls in der Tab.33 aufgeführt.
Die andere Phase entspricht nach ihren Röntgenreflexen einer (6 L)-Struktur, deren Zellabmessungen fast denen der Verbindungen $Cs_4I_2O_9$ bzw. $Rb_4I_2O_9$ entsprechen. Beide Präparate wurden nicht weiter untersucht.
Das als inhomogen bezeichnete Produkt "$K_3(NH_4)I_2O_9$" ließ röntgenographisch keinerlei Verunreinigungen erkennen, wie z.B. KIO_4 oder NH_4IO_4. Nach schwingungsspektroskopischer Analyse zeigte sich jedoch die Inhomogenität.

Wie aus der Abb.43 zu ersehen ist, liegen die Gitterkonstanten aller homogenen Verbindungen der Stöchiometrie $A_4I_2O_9$ auf einer Geraden, auf der die erwarteten Positionen der Gitterkonstanten von "$(NH_4)_4I_2O_9$", "$Ag_4I_2O_9$" und "$Na_4I_2O_9$" angedeutet sind (*).
Auch die Reihe $Cs_3B^{I}I_2O_9$, mit B^{I} = Cs^+, Rb^+ und K^+ zeigt eine Linearität, wobei sich die Gitterkonstanten der inhomogenen Produkte in keiner Weise einpassen. Eine genaue Untersuchung des Toleranzbereiches für den Einbau von Na^+ bzw. NH_4^+ in die $A_4I_2O_9$-Gitter wurde nicht versucht.

In der Abb.44 befinden sich Strichdiagramme der $A_4I_2O_9$-Perowskite mit einer (6 L)-Struktur. Man erkennt z.B. an den '101'-Reflexen eine Abnahme, für die '203'- oder '213'-Reflexen eine Zunahme der Intensität, wenn die A-Positionen durch schwere Ionen (Cs^+) besetzt sind.

4. 3. 3 Intensitätsberechnungen

Zur Strukturaufklärung wurden auch Intensitätsberechnungen durchgeführt, wobei die nach Kapitel 6.3 gewonnenen Intensitäten I_c bzw. die experimentell ermittelten Daten I_o mit Hilfe des R'-Faktors verglichen wurden. Es fanden alle Reflexe bis $2\vartheta = 60^o$ Verwendung.
Nach <10> lassen sich für die Stapelvarianten mit 6 Schichten zwei mögliche Sequenzen finden. Es sind dies die Sequenz |21|12| für die Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr.187) und für die Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr.194) die Sequenz |(3)|(3)|.

Die Abb.45 zeigt beide Strukturvorschläge, wobei für die Raumgruppe $P\bar{6}m2$ eine statistische Verteilung von B^{I} und I^{VII} in den XO_6-Oktaedern angenommen wurde, welches in der Tab.34 durch ..(B) dargestellt wird. Die anderen Atomlagen sind ebenfalls in dieser Tabelle angegeben.

Für beide Stapelfolgen wurden Intensitätsberechnungen am Beispiel des $K_4I_2O_9$ -Pulvers durchgeführt (- vgl. hierzu die Daten von Einkristallen in <16> -). Im vorliegenden Fall erhielten alle Atome einen Temperaturfaktor von B = 0, und behielten ihre idealen Positionen bei (in <16> ist z.B. B = 5). Ebenso blieb die Verteilung auf den (B, I)-Lagen statistisch.

Abbildung 45: Strukturvorschläge

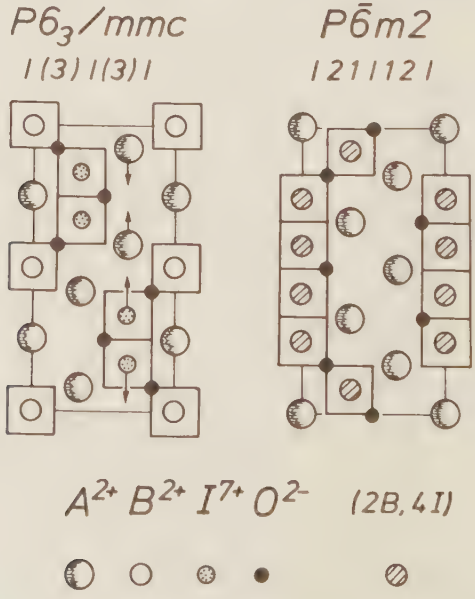


Tabelle 34: Atomlagen in den $A_3BI_2O_9$ - Perowskiten

I) $P6_3/mmc$ (D^4_{6h}) Nr.194; Ordnungsgrad = 88

1.-te Stapelfolge : | (3) | (3) |
$C^+A^-C^-B^-A^+B^+C^o$ d.h. (h c c h c c)
ideale Lagen

2	A	in	'2b':	0 0 1/4; 0 0 3/4
4	A	in	'4f':	1/3 2/3 z;(1/2-z) (z = 11/12)
				2/3 1/3 $\bar{z}$;(1/2+z)
2	B	in	'2a':	0 0 0 ; 0 0 1/2
4	M	in	'4f':	1/3 2/3 z;(1/2-z) (1/6)
				2/3 1/3 $\bar{z}$;(1/2+z)
6	O	in	'6h':	x 2x 1/4; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/4; x $\bar{x}$ 1/4; (x = 1/2)
				$\bar{x}$ 2$\bar{x}$ 3/4; 2x x 3/4; $\bar{x}$ x 3/4
12	O	in	'12k':	2x x $\bar{z}$; $\bar{x}$ 2$\bar{x}$ 1/2+z; $\bar{x}$ x 1/2+z; (x = 1/6)
				x 2x z; x 2x 1/2-z; x $\bar{x}$ 1/2-z; (z = 7/12)
				2$\bar{x}$ $\bar{x}$ z; $\bar{x}$ x z; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2-z;
				$\bar{x}$ 2$\bar{x}$ $\bar{z}$; x $\bar{x}$ z; 2x x 1/2+z;

II) $P\bar{6}m2$ (D^1_{3h}) Nr.187; Ordnungsgrad = 48

2.-te Stapelfolge : | 2 1 | 1 2 |
$A^+B^+C^-B^+C^-B^-A^o$ d.h. (c h h h c h)
ideale Lagen

	A	in	'1a':	0 0 0
	A	in	'1f':	2/3 1/3 1/2
2	A	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (1/3)
2	A	in	'2i':	2/3 1/3 z;($\bar{z}$) (1/6)
je 2	..(B)	in	'2g':	0 0 z;($\bar{z}$) (3/12; 5/12)
2	..(B)	in	'2h':	1/3 2/3 z;($\bar{z}$) (1/12)
3	O	in	'3j':	x $\bar{x}$ 0; x 2x 0; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 0 (x = 1/2)
3	O	in	'3k':	x $\bar{x}$ 1/2; x 2x 1/2; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ 1/2 (x = 1/6)
je 6	O	in	'6n':	x $\bar{x}$ z; x 2x z; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ z;($\bar{z}$) (x = 1/6, z = 1/6)
				(x = 5/6, z = 1/3)

Tabelle 35: Zuverlässigkeitsfaktoren der Stapelfolge |(3)|(3)| mit B in '2a' und I in '4f'

Verbindung	B = 0	B = 1	Verfeinerung (siehe Text)
$Cs_3CsI_2O_9$	$18,0_3$ %	$15,5_3$ %	$6,9_1$ %
Rb	$27,1_2$ %	$18,4_9$ %	$14,4_2$ %
$Rb_3RbI_2O_9$	$19,1_7$ %	$17,2_7$ %	$8,0_1$ %
K	$22,4_2$ %	$19,9_2$ %	$13,1_3$ %
$K_3K\ I_2O_9$	$17,6_9$ %	$14,3_7$ %	$7,5_5$ %

Bei der Stapelfolge |21|12| ergab die Berechnung einen R*-Wert von $54,3_2$ %, für die Sequenz |(3)|(3)| einen von $28,4_2$ % ($K_4I_2O_9$: -B/M-$_{stat.}$).
An der Stapelvariante |(3)|(3)| wurden dann Verfeinerungen berechnet, wobei B-Ionen auf der Position '2a' und I^{VII}-Ionen auf '4f'-Lagen lagen. Hierbei bildeten sich I_2O_9-Polyeder. Die so erhaltenen R*-Werte für alle untersuchten Verbindungen (ohne $Cs_3KI_2O_9$) sind in der Tab.35 zusammengestellt.

Danach erhielten alle Atome einen Temperaturfaktor von B = 1, welches dann zu einer Verbesserung des Zuverlässigkeitsfaktor führte. Anschließend ließen sich die mit niedrigen R*-Werten behafteten Strukturvorschläge durch Verschieben von Ionen aus ihren idealen Lagen weiter verfeinern. Hier behielten die Sauerstoffatome ihre Lage bei.

Zuerst wurden beide Jod-Atome in den I_2O_9-Polyedern voneinander wegbewegt. Hierbei verringerte sich für alle Präparate der Zuverlässigkeitsfaktor um 3 bis 6 %. Die einzelnen Verschiebungen aus der idealen Position von (1/3 2/3 1/6 = 0,1667) betrugen:

$Cs_3CsI_2O_9$	z = 0,1607	d.h. $0,09_8$ Å;	$2,91_6$ Å	= (I-I)-Abstand
Rb	0,1570	$0,15_1$ Å;	$2,90_6$ Å	
$Rb_3RbI_2O_9$	0,1575	$0,14_5$ Å;	$2,91_5$ Å	
K	0,1555	$0,17_2$ Å;	$2,91_2$ Å	
$K_3K\ I_2O_9$	0,1557	$0,18_4$ Å;	$2,91_8$ Å	

In obiger Tabelle sind auch die berechneten (I-I)-Abstände in den I_2O_9-Polyedern eingetragen. Sie liegen mit 2,91 Å relativ hoch und haben alle etwa den gleichen Wert. Dies sollte dann auch zu gleichem Schwingungsverhalten führen, wie in Kapitel 4.3.4 gezeigt wird.

Bei anderen M_2O_9-Polyedern liegen die (M-M)-Abstände bei Werten von 2,58 - 2,67 Å für Ru_2O_9 und bei 2,63 - 2,76 Å für Ir_2O_9.

Interessant erscheint ein Vergleich der Beträge für die Verschiebung dieser Jod-Atome, die zu einem etwa gleichen I_2O_9-Polyeder führen. Bei $Cs_4I_2O_9$ sind es 0,1 Å und bei $K_4I_2O_9$ schon 0,2 Å. Hier liegt die Vermutung nahe, daß bei noch kleineren Ionen, wie z.B. Na^+ oder Ag^+, die Verschiebungen zu groß werden und damit kein stabiler Zustand mehr erreicht wird.

Dies kann eine Erklärung für die Instabilität der Verbindungen "$Na_4I_2O_9$" und "$Ag_4I_2O_9$" sein.

Danach wurden zur R*-Wertverfeinerung die Positionen der A-Atome in '4f' aufeinander zubewegt. Hierbei zeigte sich nur bei den $A_4I_2O_9$-Verbindungen eine Verringerung des Zuverlässigkeitsfaktors, während sich bei $Cs_3RbI_2O_9$ und $Rb_3KI_2O_9$ faktisch nichts änderte. Die Ergebnisse sind in der Tab.35 unter "Verfeinerungen" aufgeführt.

Die Verschiebung der A-Atome betrug $0{,}07_7$ Å (statt 11/12 ist z = 0,9120) bei $Cs_4I_2O_9$; bei $Rb_4I_2O_9$ $0{,}08_2$ Å (z = 0,9115) und bei $K_4I_2O_9$ $0{,}08_7$ Å (z = 0,9110).
Die so erhaltenen R*-Werte lagen zwischen 7 und 8 %. Für die Verbindung $Cs_4I_2O_9$ sind die entsprechenden I_c/I_o - Werte in der Tab.36 aufgelistet.

Tabelle 36: Intensitätsberechnungen des hexagonalen $Cs_4I_2O_9$

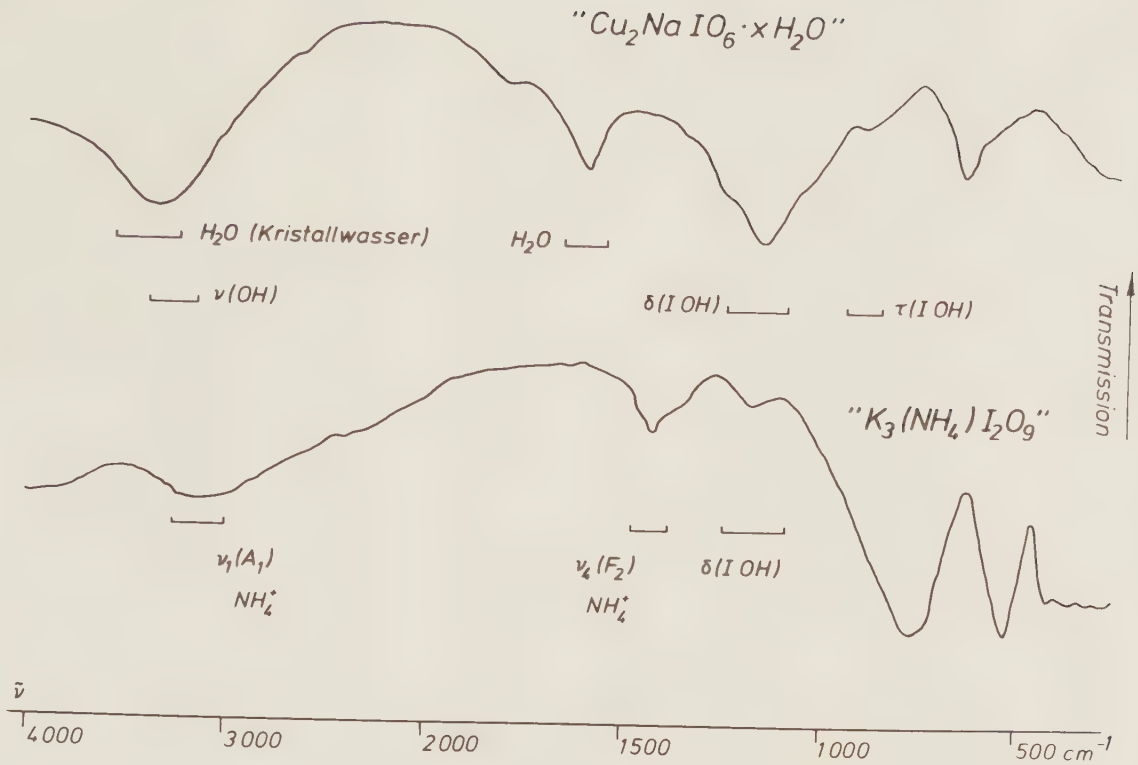
			ideale Lagen (B = 0)		ideale Lagen (B = 1)		Verfeinerung (B = 1) (z = 0,912)	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
0	0	2	-	-	-	-	-	-
1	0	0	-	-	-	-	-	-
1	0	1	113.1	88.4	116.4	84.3	93.3	83.6
1	0	2	6.6	-	6.8	-	5.9	-
0	0	4	-	-	-	-	-	-
1	0	3	226.2	150.9	229.3	143.9	172.9	142.8
1	0	4	512.4	1733.9	512.6	1653.5	596.2	1644.2
1	1	0	1000.0		1000.0		1000.0	
1	1	2	-	-	-	-	-	-
2	0	0	-	-	-	-	-	-
1	0	5	211.8	201.8	208.4	192.4	190.4	192.3
2	0	1	2.6		2.6		1.3	
0	0	6	10.1	29.8	9.9	28.4	10.2	28.2
2	0	2	14.2		13.9		14.4	
1	1	4	-	150.9	-	143.9	5.3	143.0
2	0	3	183.0		177.2		149.6	
1	0	6	-	-	-	-	-	-
2	0	4	319.0	409.4	304.9	390.5	343.5	388.2
2	1	0	-		-		-	
1	0	7	97.5	240.3	91.7	229.1	93.3	227.8
2	0	5	136.8		128.5		119.2	
2	1	1	18.9		17.8		14.1	

Tabelle 36: Intensitätsberechnungen des hexagonalen $Cs_4I_2O_9$
(Fortsetzung)

			ideale Lagen (B = 0)		(B = 1)		Verfeinerung (B = 1) (z = 0,912)	
h	k	l	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
1	1	6	1.9	-	1.8	-	1.6	-
2	1	2	1.1	-	1.0	-	0.9	-
0	0	8	-	44.2	-	42.2	2.6	42.4
2	1	3	74.3		68.7		52.3	
2	0	6	-		-		-	
1	0	8	109.4		100.0		68.5	
2	1	4	215.0	519.0	196.3	495.0	227.9	492.2
3	0	0	211.7		193.2		193.2	
3	0	1	-		-		-	
3	0	2	-	-	-	-	-	-
2	0	7	78.0		70.1		71.1	
2	1	5	112.1	161.5	100.6	154.2	92.1	153.2
3	0	3	-		-		-	
1	1	8	-		-		8.8	
1	0	9	23.4	76.9	20.7	73.3	36.3	72.9
3	0	4	-		-		1.5	
2	1	6	-	-	-	-	-	-
2	0	8	104.1		90.9		67.3	
2	2	0	202.8	227.8	176.8	217.2	176.8	216.0
3	0	5	-		-		-	
0	0	10	-	-	-	-	-	-
2	2	2	-	-	-	-	-	-
3	1	0	-		-		-	
2	1	7	74.2	77.9	63.6	74.2	64.7	73.8
3	1	1	6.9		5.9		4.7	
1	0	10	-	-	-	-	-	-
3	0	6	0.6		-		-	
3	1	2	-		-		-	
2	0	9	33.9	73.0	28.7	69.6	42.7	69.3
2	2	4	-		-		0.9	
3	1	3	31.4		26.5		20.3	
2	1	8	95.8	125.9	79.9	120.0	54.9	119.6
3	1	4	94.7		78.9		91.5	
3	0	7	-	-	-	-	-	-
1	1	10	-	-	-	-	-	-
1	0	11	2.5	14.4	2.0	13.7	8.8	14.0

R' = $18{,}0_3$ % R' = $15{,}5_3$ % R' = $6{,}9_1$ %

Abbildung 46: IR-Spektrum von Cu_2NaIO_6 und $K_3NH_4I_2O_9$



4. 3. 4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Von allen homogenen Verbindungen, sowie von "$K_3NH_4I_2O_9$", wurden die (IR/FIR) - Spektren nach Kapitel 6.5 im Meßbereich von 4000 cm^{-1} bis zu 250 cm^{-1}, bzw. von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} aufgenommen. In der Abb.47 sind ausschnittsweise die (IR/FIR) - Spektren für die $A_4I_2O_9$-Verbindungen dargestellt. Abb.48 zeigt noch einen Auschnitt des Gitterschwingungsbereiches der $Cs_3B^{I}I_2O_9$-Perowskite.

Ein vollständiges IR-Spektrum für "$K_3NH_4I_2O_9$", zusammen mit "Cu_2NaIO_6" aus Kapitel 4.1.1, zeigt die Abb.46. Hier sind für das "$K_3NH_4I_2O_9$" deutlich die charakteristischen Valenzschwingungen eines NH_4^+-Ions bei 1420 cm^{-1} bzw. als breitere Bande bei 3100 cm^{-1} zu sehen. Vergleichswerte ließen sich aus (<150>, S.63) gewinnen. Die starke δ(IOH)-Deformationsbande im "Cu_2NaIO_6" ist ebenfalls im "$K_3NH_4I_2O_9$" bei 1200 cm^{-1} erkennbar.
Reine (H_2O)-Banden, die auf das Vorhandensein von Kristallwasser schließen ließen, wie z.B. das Auftauchen von breiten Banden bei 1600 cm^{-1} und 3400 cm-1, sind bei dem "$K_3NH_4I_2O_9$" nicht zu finden.
Dies deutet darauf hin, daß sich bei der Darstellung von "$K_3NH_4I_2O_9$" hauptsächlich das $K_4I_2O_9$ gebildet hat. Dieses wird vermutlich jedoch von NH_4^+-haltigen Präparaten durchsetzt sein, bzw. auch ein Teil von K^+(A) könnte durch das NH_4^+-Ion ersetzt worden sein, sodaß es zu einer Aufweitung der Gitterkonstanten führen kann.

Ramanspektren waren von allen homogenen Präparaten erhältlich. Der Meßbereich setzte bei 1000 cm^{-1} ein und erstreckte sich bis etwa 300 cm^{-1} für ($Cs_4I_2O_9$, $Rb_4I_2O_9$) und bis etwa 150 cm^{-1} bei den weiteren Verbindungen. Die aufgenommenen Ramanspektren sind ausschnittsweise in den Abb.48 und Abb.49 dargestellt. In der Tab.37 sind die gefundenen Bandenlagen, wie auch die der (IR/FIR) - Messungen verzeichnet.

Nach dem Kapitel 3.1.3 müßten sich 13 Raman- und 8 IR-aktive Schwingungen für den Bereich der "inneren" Schwingungen einer I_2O_9 - Einheit finden lassen. Ebenso sollten 6 Raman- und 8 IR-aktive Translationen gefunden werden, wie aus Tab.2 in Kapitel 3.1.3 zu sehen ist.

Auf Grund der Jodauslenkung (siehe **R'**-Wertberechnungen in Kapitel 4.3.3) ließen sich zwei wesentlich verschiedene (I-O)-Abstände (R_a, R_i) feststellen. Ihre Abstände unterschieden sich um etwa 0,3 Å, sodaß sich zwei Gruppen von (IO)-Valenzschwingungen mit höheren und niedrigeren Frequenzen ergeben sollten. Die entsprechenden Deformationsschwingungen können jedoch schon im Schwingungsbereich der ν_i-Valenzschwingungen liegen. Dieser Sachverhalt wird in dem (IR/FIR) - Spektrum der Abb.47 durch sich überschneidende Pfeile ($--\rightleftharpoons--$) angedeutet.
(- In den Ramanspektren ließen sich diese Bereiche nicht so deutlich trennen -).

Unterhalb des Deformationsschwingungs-Bereiches, ab etwa 200 cm^{-1}, zeigten sich in den (IR/FIR) - Spektren die Gitterschwingungen vollständig von den Deformationschwingungen getrennt. Auch hierfür ließ sich im Ramanspektrum keine so klare Trennung vornehmen, da diese Banden entweder außerhalb des erfaßten Meßbereiches lagen, oder zu intensitätsschwach waren.

Am Beispiel des $K_4I_2O_9$ wurde der Versuch einer Zuordnung unternommen, wobei das hier abgeleitete Schema nicht vollständig gesichert ist. Es läßt sich aber eine Zuordnung der Banden aus den (IR/FIR) - Spektren gewinnen, da hier starke, getrennte Banden zu erkennen sind.

Ausgegangen wurde davon, daß sich nach der Tab.2 aus Kapitel 3.1.3 eine sowohl Raman-, wie auch IR-aktive E' in eine E_{2g}(R) und eine E_{1u}(IR) aufspaltet. Hierbei müßten in beiden Spektren Banden bei gleichen, oder ähnlichen Frequenzen gefunden werden. Dagegen sollte für die IR-aktive A_{2u} im Ramanspektrum keine entsprechende Bande vorhanden sein.
Eine Zuordnung von ramanaktiven Gitterschwingungen konnte noch für eine $T(E_{2g})$-Translation erfolgen. Änderungen des experimentellen Aufbaues (nach Kapitel 6.6) ließen niedrigere Meßbereiche, bis 80 cm^{-1}, erfassen. Die dadurch gewonnenen ramanspektroskopischen Daten wurden jedoch nicht interpretiert, sind aber in der Tab.37 mitaufgenommen.

Die von <16> gefundene Bande bei 620 cm^{-1} für das $K_4I_2O_9$ ist in den obigen Spektren nicht vorhanden. Sie tritt jedoch bei einer thermischen Zersetzung des Präparates neben weiteren Banden (750 cm^{-1} und 735 cm^{-1}) auf.

Tabelle 37: Schwingungen von $A_3BI_2O_9$-Perowskiten

		ν_a	ν_i	δ	T
Cs_3 Cs I_2O_9	(R)	790m...765m 640m	555w 430m	335sh 265w	
	(IR)	770st	550st 440st 370m	330m	95st 75st
Cs_3 Rb I_2O_9	(R)	790st..770m 645m	560w 525w 425m	340w 320w 260m	145st
	(IR)	770st	550st 440st 380m	330m	150st 95m...75sh
Cs_3 K I_2O_9	(R)	790st..770m 645m	560w 525w 425m	340w 260w	160st
	(IR)	770st	550st 440m 370m	325m	165st 110st 70st
Rb_3 Rb I_2O_9	(R)	805st..785m 645m	560w 530w 430m	340w 325w 265w	
	(IR)	780st	560st 450st 385m	335sh	120st 85st..75st
Rb_3 K I_2O_9	(R)	805st..785m 650m	565m 430m	345m 320w 265m	160st
	(IR)	780st	555st 440st 380m	330m	165st 85sh..75st
K_3 K I_2O_9	(R)	810st..795sh 650m	560w 530w 435m	345sh 325sh 260w	180st
	(IR)	790..785st	555st 440st 390m	340m	175st 145w 110st

Abbildung 47: IR/FIR Spektren von $A_4I_2O_9$ - Perowskiten

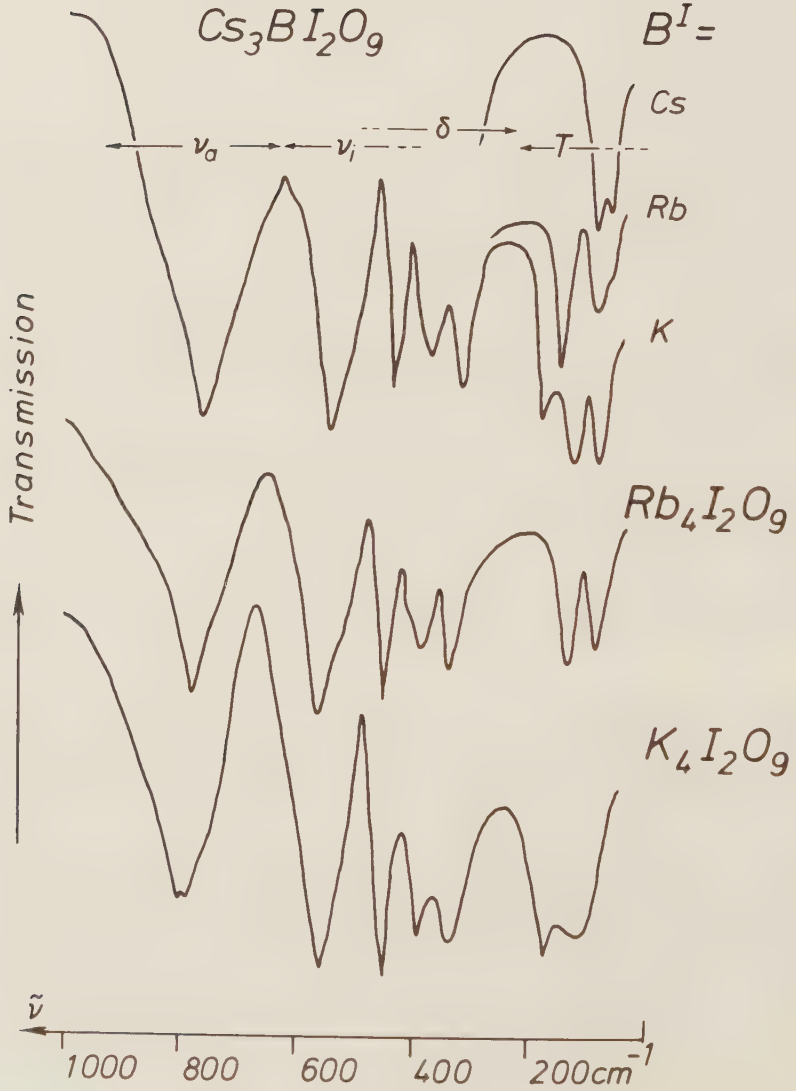


Abbildung 48: Ramanspektren von $Cs_3B^{I}I_2O_9$

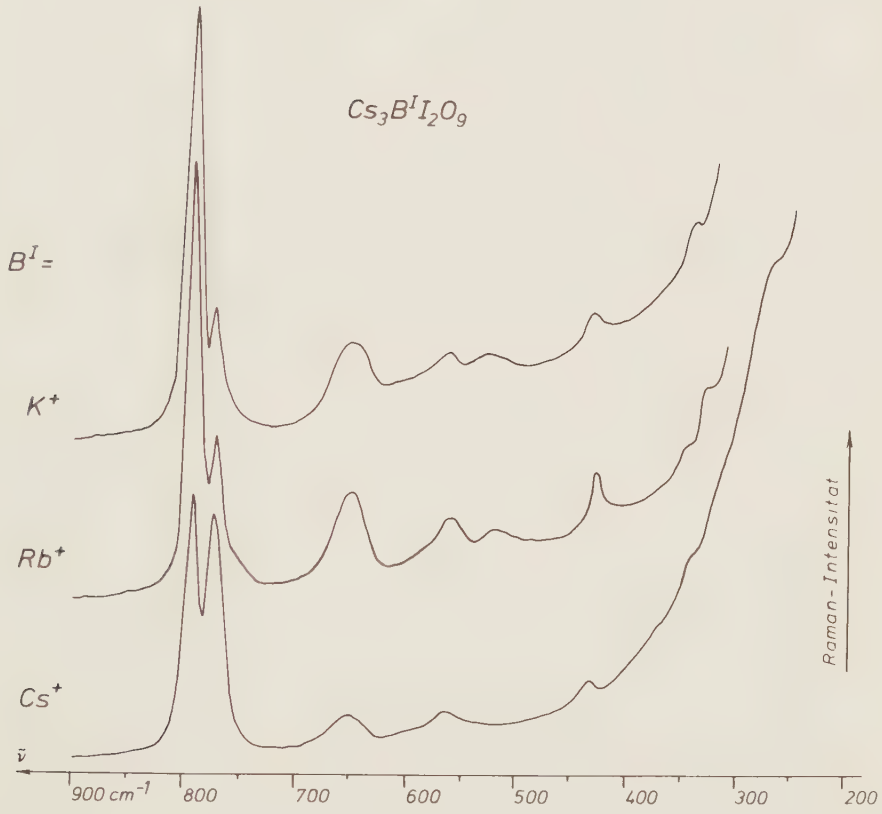


Abbildung 49: Ramanspektrum von $Rb_4I_2O_9$ und $K_4I_2O_9$

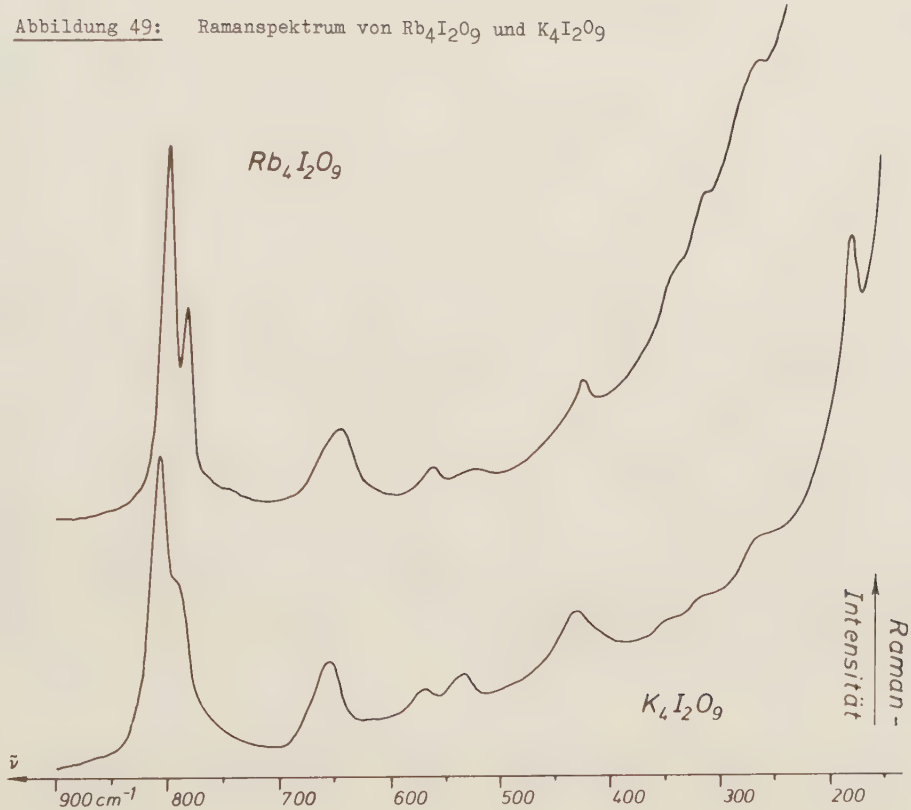


Tabelle 38: Vermutete Zuordnung in den Schwingungsspektren des $K_4I_2O_9$

IR - Spektrum			Raman - Spektrum	
-			810 cm^{-1}	$\nu_a(A_{1g})$
790 cm^{-1}	$\nu_a(E_{1u})$	-------	795 cm^{-1}	$\nu_a(E_{2g})$
785 cm^{-1}	$\nu_a(A_{2u})$			
-			650 cm^{-1}	$\nu_a(E_{1g})$; $\nu_i(A_{1g})$?
555 cm^{-1}	$\nu_i(E_{1u})$; $\delta_1(E_{1u})$; $\nu_i(A_{2u})$	-------	560 cm^{-1}	$\nu_i(E_{2g})$; $\delta_1(E_{2g})$; $\nu_i(A_{1g})$?
-			530 cm^{-1}	$\delta_1(A_{1g})$
440 cm^{-1}	$\delta_2(E_{1u})$	-------	435 cm^{-1}	$\delta_2(E_{2g})$; $\nu_i(E_{1g})$
390 cm^{-1}	$\delta(A_{2u})$		-	
340 cm^{-1}	$\delta_3(E_{1u})$	-------	345 cm^{-1}	$\delta_3(E_{2g})$
-			325 cm^{-1}	$\delta_1(E_{1g})$
-			260 cm^{-1}	$\delta_2(A_{1g})$?; T (A_{1g})?
-			220 cm^{-1}	$\delta_2(E_{1g})$?; T (?)
175 cm^{-1}	T (E_{1u})	-------	180 cm^{-1}	T (E_{2g})
145 cm^{-1}	T (A_{2u})		Anstieg der Erregerlinie	
110 cm^{-1}	T (E_{1u}); T (A_{2u})			

Werden die Schwingungsbereiche einzeln betrachtet, so ergibt sich folgendes:

ν_a-Bereich: Er beginnt für das $K_4I_2O_9$ bei 810 cm^{-1} mit der ramanaktiven $A_{1g}(R)$, und für die $Cs_3B^{I}I_2O_9$-Verbindungen energieärmer bei 780 cm^{-1}. Hierbei zeigt sich, daß das B-Ion auf die Frequenzlage der ν_a keinen Einfluß hat, da diese für alle $Cs_3B^{I}I_2O_9$-Perowskite bei gleichen Frequenzen liegen, wie in Tab.37 zu sehen ist.

Dagegen scheint die Art des A-Ions für die Schwingungen einer I_2O_9-Einheit von Bedeutung zu sein. Denn je größer, bzw. je schwerer (Cs^+) das A-Ion ist, desto energieärmer beginnt der ν_a-Bereich.

Obwohl dieser Bereich im Ramanspektrum auf der niederfrequenten Seite schlecht abgegrenzt ist, wird die Bande $E_{1g}(R)$ mittlerer Intensität versuchsweise als untere Grenze des ν_a-Bereiches angesehen.

Die IR-aktiven Schwingungen E_{1u} und A_{2u} liegen innerhalb der oben angegebenen Grenzen. Auch hier zeigt sich eine Frequenzerniedrigung von 790 cm^{-1} nach 770 cm^{-1}, wenn sich auf den A-Plätzen statt K^+ das Cs^+ befindet.

ν_i-Bereich: Ramanspektroskopisch läßt sich hier kein genau definierter Bereich finden. IR-spektroskopisch kann klar eine ν_i-Bande bei etwa 560 cm^{-1} beobachtet werden, jedoch ist das gleichzeitige Auftreten von Deformationsschwingungen für diesen Bereich nicht auszuschließen.

Der ν_i-Bereich erstreckt sich bis zu der schwachen Bande $E_{1g}(R)$ bei etwa 435 cm^{-1}. Sie ist vermutlich von der starken Deformationsschwingung $E_{2g}(R)$ überdeckt. Eine niederenergetischere ν_i-Frequenz ist auf Grund des Korrelationsschemas (Tab.2) nicht zu erwarten.

δ-Bereich: Er beginnt, wie oben erwähnt im Bereich der ν_i-Schwingungen (570 bis 555 cm^{-1}) und zeigt im IR-Spektrum bei niedrigeren Energien mehrere ausgeprägte Banden. Sie lassen sich den $\delta(E_{1u})$ zuordnen, wobei die zu erwartende $\delta(E_{2g})$ im Ramanspektrum aufgefunden wird. Die ebenfalls IR-aktive $\delta(A_{2u})$ bei etwa 380 cm^{-1} weist im Ramanspektrum keine entsprechende Bande auf, wie es sich aus dem in Kapitel 3.1.3 gezeigten Korrelationsdiagramm ergeben sollte.

Der Deformationsbereich endet im IR-Bereich von etwa 335 cm^{-1}. Niederfrequentere, IR-aktive Deformationsschwingungen gibt es nicht.

Im Ramanspektrum erstreckt sich der δ-Bereich bis in der Translationsbereich, wobei sich der Frequenz bei 260 cm^{-1} sowohl eine $T(A_{1g})$, wie auch eine $\delta(A_{1g})$ zuordnen läßt. Dieser Umstand wird in der Tab.38 durch das Fragezeichen ('?') angedeutet.

T -Bereich: Die IR-aktiven Gitterschwingungen erscheinen als scharfe, intensitätsstarke Banden, wobei ein Teil dieser Banden eine Abhängigkeit von der Art der A-Ionen zeigt. So wandert der Translationsbereich der $\mathbf{T}(A_{2u})$ von 110 cm^{-1} nach niedrigeren Energien, falls auf den A-Plätzen Rb^+ (bzw. Cs^+)-Ionen vorhanden sind.
In der Reihe $Cs_3B^{I}I_2O_9$ ändert sich die Lage der höherenergetischen $\mathbf{T}(E_{1u})$ von 165 cm^{-1} (K^+) nach 95 cm^{-1} (Cs^+). Entsprechendes läßt sich in den $Rb_3B^{I}I_2O_9$-Perowskiten feststellen (vgl. in Tab.37).
Auch findet sich in allen K^+-haltigen Verbindungen für die $\mathbf{T}(E_{1u})$ bei etwa 170 cm^{-1} im Ramanspektrum eine erwartete $\mathbf{T}(E_{2g})$ bei ähnlichen Frequenzen. Bei den Verbindungen mit Rb^+ läßt sich ähnliches feststellen.

4. 3. 5 Kraftkonstanten, MO-Abstand, Bindungsgrad

Eine vollständige Berechnung aller Kraftkonstanten eines X_2Y_9-Polyeders ist am Beispiel des $Cs_3Tl_2Cl_9$ (<136>) durchgeführt worden. Dagegen lohnte sich der Aufwand für die $A_3BI_2O_9$-Perowskite wegen der nicht gesicherten Zuordnung diverser Frequenzen nicht. Eine Abschätzung der Kraftkonstanten ist jedoch nach folgendem Schema möglich.

Hierzu wurden keine Frequenzmittelwerte verwendet, sondern die ramanaktive Schwingung $\nu_a(A_{1g})$ für die Berechnung physikalischer Daten benutzt. Für die ebenfalls benötigten ν_i-Frequenzen fand die ramanaktive Bande bei etwa 645 cm^{-1} Verwendung, obwohl ihre Zuordnung zum ν_i-Bereich fraglich ist. Sie stellt aber die höchst mögliche ν_i-Frequenz dar, sowie auch die niedrigste ν_a-Frequenz. Daneben wurden auch die Kraftkonstanten aus den Frequenzwerten der IR-aktiven $\nu_i(E_{1u})$ berechnet, da hier eine gesicherte Zuordnung vorlag.
Aus diesen Frequenzen lassen sich mit Hilfe des Zwei-Massenmodelles (vgl. hierzu Kapitel 4.1.6.3) die entsprechenden $\mathbf{f}_{MO}(\mathbf{N})$ - Kraftkonstanten für die (IOI)-Brücken, bzw. für die endständigen (IO)-Bindungen ermitteln.

Die Ergebnisse sind in der Tab.39 für die Verbindungen $K_4I_2O_9$ und $Cs_4I_2O_9$ dargestellt. Die berechneten Werte der anderen Verbindungen lagen zwischen diesen und sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

Aus den so berechneten Kraftkonstanten läßt sich dann eine grobe Abschätzung des Bindunggrades **N** (vgl. Kapitel 3.2.2) angeben. Auch eine Berechung des Bindungsabstandes $\mathbf{r}_{MO}(\mathbf{N})$ kann in 1.-ter Näherung mit der von JENKOVSKY modifizierten BADGER-Regel gewonnen werden. Hierbei wurde mit der Korrektur für d^{10}-konfigurierte M-Ionen gerechnet. Beide Ergebnisse sind ebenfalls in der Tab.39 eingetragen.

Tabelle 39: Physikalische Daten der $A_4I_2O_9$-Perowskite

Verbindung	Frequenzen		
	$\nu_a(A_{1g})$	$\nu_a(E_{1g})/\ \nu_i(A_{1g})$	$\nu_i(E_{1u}/E_{2g})$
	810 cm^{-1}	650 cm^{-1}	560 cm^{-1}
$K_4I_2O_9$ (bzw. $Cs_4I_2O_9$)	(790)	(640)	(550)
$f_{MO}(N)$	5,49 mdyn/Å	3,54 mdyn/Å	2,63 mdyn/Å
	(5,22)	(3,43)	(2,53)
$r_{MO}(N)$	1,76 Å	1,91 Å	2,05 Å
	(1,78)	(1,92)	(2,06)
N	1,60	1,12	0,89
	(1,54)	(1,10)	(0,87)

Wegen der Grobheit des Verfahrens lassen sich die gewonnenen Daten nur qualitativ vergleichen.

Die Kraftkonstanten $f_{MO}(N)$ für die ν_i-Frequenzen bewegen sich zwischen 3,54 mdyn/Å und 2,53 mdyn/Å. Im Mittel entsprechen sie also einer (IO) -Einfachbindung ohne Mehrfachbindungsanteile (Mittelwert: 3,03 mdyn/Å; $f_{MO}(1)$ = 3,05 mdyn/Å). Der berechnete Bindungsgrad N schwankt zwischen '1,12' und '0,87'; liegt also im Mittel bei '1,00'.

Dagegen berechnen sich für die endständigen (IO)-Bindungen die Valenzkraftkostanten $f_{MO}(N)$ zu 5,49 mdyn/Å (bzw. bis 5,22) und daraus eine Bindungsordnung N von '1,60' (bzw. '1,54'). Hier müssen deshalb höhere π-Bindungsanteile vorhanden sein, als z.B. in den IO_6^{5-} - Oktaedern der A_2BIO_6- oder $A_2B_{1/2}\square_{1/2}IO_6$-Perowskite (Bindungsgrade von '1,14' bis '1,25').

Wie oben schon erwähnt, läßt sich mit Hilfe der BADGER-Regel auch der Abstand $r_{MO}(N)$ berechnen. Es resultieren zwei sehr verschiedene (IO)-Abstände von R_a = 1,76 Å, mit einem sehr hohen π-Bindungsanteil, und einem R_i = 2,07 Å.
Ein Mittelwert von 1,91 Å dieser Abstände stimmt für die in Kapitel 4.1.6.2 bzw. 4.2.5 ermittelten Daten für IO_6^{5-}-Polyeder überein. Dort liegt der (IO)-Abstand $\overline{MO}_{SBJ}$ ($\triangleq r_{MO}$) zwischen 1,89 Å und 1,91 Å.
Die berechneten Werte R_a und R_i stimmen ebenfalls recht gut mit denen aus der R'-Wertbestimmung überein. Die röntgenographisch ermittelten Kernabstände betrugen 1,77 Å und 2,01 Å.

Teil B

Untersuchungen an (12 L)-Schichtenstrukturen

5 (12-L) - Schichtenstrukturen

5.1 Möglichkeiten der Stöchiometrie

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit soll noch kurz auf die Darstellung der Verbindung $Ba_4Ce^{IV}W_2\square O_{12}$ eingegangen werden.
Betrachtet man das allgemeine System der Stöchiometrie A_4 (B M_2) $\square O_{12}$, so sind können die A-Ionenkombinationen ein Ba_4... sein. Wegen des ähnlichen Ionenradius von Ba^{2+} und La^{3+}, sind aber auch die Kombinationen Ba_3La..., Ba_2La_2..., $BaLa_3$... und La_4... möglich. Die hierbei auftretenden Ladungsänderungen müssen dann von den (B M_2)-Ionen ausgeglichen werden.
Es läßt sich dann das unten dargestellte Schema gewinnnen (Tab.40). Hierin sind schon viele Verbindungen hergestellt worden (loc.cit <143> 1 bis 7).
Ebenso ließe sich dieses Schema noch erweitern, wenn z.B. zweiwertige Ionen durch die Substitution $B^{II} \longleftarrow 1/3\square + 2/3\ B^{III}$ ersetzt werden. Dies konnte im Falle des

$$Ba_4\ (\ 2\ 7\ 7\ )\square O_{12} \quad \text{zu} \quad Ba_4\ (\ SE^{III}_{2/3}\square_{1/3}\ Re^{7+}_2\ )\square\ O_{12}$$

verwirklicht werden <4>.

Tabelle 40: (B M_2)-Ionenkombinationen

A_4 =	Ba_4...	Ba_3La...	Ba_2La_2...	$BaLa_3$...	La_4... $\square O_{12}$
	2 7 7	1 7 7	-	-	-
	3 6 7	2 6 7	1 6 7	-	-
	4 5 7	3 5 7	2 5 7	1 5 7	-
	4 6 6	3 6 6	2 6 6	1 6 6	-
	5 5 6	4 5 6	3 5 6	2 5 6	1 5 6
	-	4 4 7	3 4 7	2 4 7	1 4 7
	-	5 5 5	4 5 5	3 5 5	2 5 5
	-	-	4 4 6	3 4 6	2 4 6
	-	-	-	3 3 7	2 3 7
	-	-	-	4 4 5	3 4 5
	-	-	-	-	3 3 6
	-	-	-	-	4 4 4

5. 2 (12 L)-Strukturen mit Re^{7+}

Darstellungsversuche, um Verbindungen obiger Stöchiometrien mit siebenwertigem Jod zu erhalten, gelangen nach der Jodatmethode nicht.
Es wurde an Stelle des d^{10}-konfiguriertem Jodes das d^0-konfigurierte Rhenium verwendet und versucht, die folgenden Stöchiometrien herzustellen, wobei Re-Pulver, $BaCO_3$, La_2O_3 und $A^I_2CO_3$ als Edukte dienten:

$$Ba_3La\ (\ 1\ 7\ 7\ )\ldots,\ Ba_2La_2\ (\ 1\ 6\ 7\ )\ldots \text{ und } BaLa_3\ (\ 1\ 5\ 7\ )\ \square\ O_{12}$$

Wurde bei diesen Stöchiometrien als einwertiges Ion K^+ benutzt, ergab sich wegen der Flüchtigkeit des $KReO_4$ stets ein inhomogenes Produkt, wenn die erste Reaktionsperiode (2 h bei 980 °C) abgeschlossen war. Weitere Reaktionsperioden führten durch den Verlust an Rhenium zu falschen Stöchiometrien. Röntgenographisch ließ sich stets die Scheelit-Phase des $KReO_4$ erkennen.
Niedrigere Reaktionstemperaturen (750 °C/12 h) brachten die Reaktion zwar in Gang, jedoch zeigte sich auch hier, daß höhere Temperaturen das Produkt durch den bekannten Verlust an $KReO_4$ zerstörten.

Wurde dagegen Na^+ verwendet, so konnten zwar keine der obigen Stöchiometrie entsprechenden Verbindungen erhalten werden, die Produkte ließen sich jedoch identifizieren:

(1 7 7): Eine Reaktionsperiode von 890 °C/14h + 3 x 1100 °C/12h ergab bei drei Ansätzen röntgenographisch immer die Reflexe des Ba_2NaReO_6 (**c** = 8,30 Å), sowie die des Scheelittes $NaReO_4$ (**a** = 5,33 Å; **c** = 12,88 Å). Daneben waren aber stets Anteile von La_2O_3 (2ϑ = 30,0°) zu finden.

(1 6 7): Hier diente W^{6+} (WO_3) als sechswertiges Metall. Die Reaktionsbedingungen waren 890 °C/20h + 6 x 1100 °C/12h. Neben den oben erwähnten Rhenaten entstand noch zusätzlich eine Phase, die sich dem Na_2WO_4 zuordnen ließ.

(1 5 7): Als Edukt diente Ta_2O_5, und es ergab sich, mit den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei (1 6 7), als Hauptprodukt das Ba_2NaReO_6. Daneben ließen sich viele nicht zu identifizierende Peaks finden.

(1 6 6): Ausgehend vom (1 5 7) läßt sich auch die Stöchiometrie (1 6 6) erhalten. Es wurde versucht $BaLa_3NaW_2\ \square\ O_{12}$ mit 890 °C/20h + 2 x 1000 °C/15h herzustellen.
Das so erhaltene Produkt enthielt große Mengen an $BaWO_4$, sowie erkennbar noch nicht umgesetztes La_2O_3. Als weiteres Hauptprodukt entstand eine kubische Phase, die sich mit **c** = 8,23 Å indizieren ließ. Dies könnte $BaLaNaWO_6$ (**c** = 8,27 Å) <139> sein.
Dagegen konnten keine Reflexfolgen gefunden werden, die sich mit einer (12 L)-Schichtenstruktur indizieren ließen.

Bei einer Variation von Ba mit Ca (als Edukt $CaCO_3$) und Na mit K ergab sich bei gleichen Reaktionsbedingungen hauptsächlich die Verbindung $(KLa)(WO_4)_2$ (**a** = 5,4 Å, **c** = 12,3 Å) als dominierende Phase und nicht die erwartete Verbindung "$(La_3K)CaW_2\square O_{12}$" mit (12 L)-Struktur.

5. 3 (12 L)-Strukturen mit vierwertigen Ionen

Hierzu wurde nur ein kleiner Teil der in Tab.40 aufgeführten Verbindungen mit vierwertigen Ionen nach den üblichen Methoden versucht herzustellen. Als Edukte dienten $BaCO_3$, La_2O_3, WO_3, Ta_2O_5, CeO_2 und TiO_2, falls nichts anderes erwähnt wird.
Es waren dies die Kombinationen (4 4 7), (4 4 6), (4 5 6) und auch (4 4 4), sowie die (4 6 6)-Kombination, die in Kapitel 5.4 besprochen werden.

Am Beispiel des "$Ba_3La(Ti_2Re)\square O_{12}$" kann kurz aufgezeigt werden, daß sich die Reaktionsbedingungen stark auf die Bildung der einzelnen Produkte auswirken. (Anm.: - Wird statt Ti das vierwertige Ce eingesetzt, so bildet sich unabhängig von Reaktionsbedingungen bevorzugt $BaCeO_3$ -).
Die Ergebnisse mehrerer Darstellungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Reaktionsbedingungen	identifizierte Produkte
1.)	900 °C/20h	
	+ 3 x 1000 °C/15h	$BaTiO_3$, viel La_2O_3
2.)	1000 °C/15h	
	+ 2 x 1150 °C/20h	$BaTiO_3$, $La_2Ti_2O_7$, La_2O_3 (wenig)
	+ 6 x 1150 °C/15h	12-L: **a** = $5,5_6$ Å; **c** = $26,3_6$ Å, $BaTiO_3$
	+ 2 x 1200 °C/18h	$BaTiO_3$, $La_2Ti_2O_7$ (irreversibel)
3.)	Nitratmethode mit 900 °C/ 4h	(**c** = $10,6_0$ Å)
	+ 5 x 1150 °C/15h	kubische Phase: **c** = $8,3_9$ Å; viele Peaks geringer Intensität

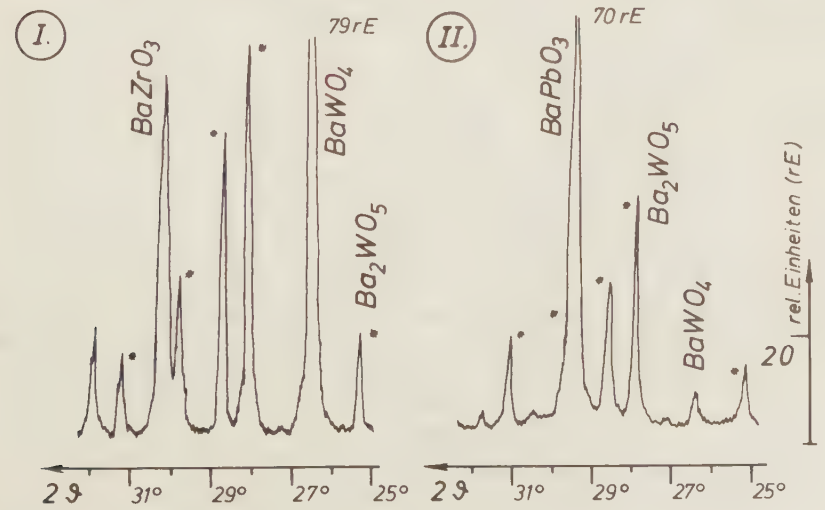
Bei den anderen oben aufgeführten Stöchiometrien, ohne (4 6 6), ließen sich keine Produkte finden, die eine homogene (12 L)-Schichtenstruktur bildeten. Bei einem "$Ba_3La(TiTaW)\square O_{12}$" konnten neben viel $BaWO_4$ auch hexagonale Gitterkonstanten mit **a** = $5,7_6$ Å und **c** = $28,1_1$ Å zur Indizierung vieler Röntgenreflexe verwendet werden. Auch bei einem "$La_4(Ti_3)\square O_{12}$" ließen sich neben $(La_2Ti_2O_7)$-Reflexen ein weiterer Teil einer (12 L)-Struktur (**a** = $5,5_7$ Å; **c** = $26,1_8$ Å) zuordnen.

5. 4 Stöchiometrie Ba_4 (4 6 6) $\square O_{12}$

Von der Stöchiometrie $Ba_4(B^{IV}M_2^{VI})\square O_{12}$ wurden die Versuche nur mit dem $W^{6+}(5p^6)$ unternommen. Das $Mo^{6+}(4p^6)$ und das $Te^{6+}(4d^{10})$ wurden nicht eingesetzt. Als B^{IV} fanden die p^6-konfigurierten Ionen Ti^{4+}(0,605 Å), Zr^{4+}(0,72 Å) und Ce^{4+}(0,87 Å), sowie die d^{10}-konfigurierten Sn^{4+}(0,69 Å) und Pb^{4+}(0,775 Å) Verwendung.
Als Darstellungsmethode ließ sich die Trockenmethode verwenden, die hier zur genaueren Angabe in die Carbonatmethode (CTM) und die Nitratmethode (NTM) getrennt wird.
Als Edukte dienten bei der CTM $BaCO_3$, WO_3, CeO_2, ZrO_2, TiO_2, PbO und SnO_2 bei der NTM $Ba(NO_3)_2$, WO_3, $Pb(NO_3)_2$ und $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$.

Die Reaktionsbedingungen für die NTM lauteten, daß eine Stunde lang bei 950 °C (für Pb und Sn nur 800 °C) die Nitratzersetzung stattfand. Dann wurden alle Produkte verrieben und 16 Stunden bei Temperaturen von 1100 °C behandelt, einschließlich der nach der CTM herzustellenden. Die Pb- und Sn-haltigen Produkte dagegen mußten wegen der Flüchtigkeit des PbO bzw. SnO vorsichtiger behandelt werden. Ihre Reaktionsbedingungen waren 1000 °C/4 h. Nach wiederholtem Verreiben pro Reaktionsintervall (6 x 1250 °C/16 h), bzw. (4 x 1100 °C/4 h für Pb und Sn), war eigentlich in allen Fällen das Endprodukt das Gleiche.
Es entstand immer $BaWO_4$, Ba_2WO_5 (**a** = 5,7$_3$ Å; **b** = 7,4$_0$ Å; **c** = 11,4$_9$ Å) <138>, sowie die $BaB^{IV}O_3$-Perowskite: $BaCeO_3$ (8,7$_9$ Å)<100>; $BaPbO_3$ (8,5$_2$ Å)<123>; $BaZrO_3$ (8,3$_9$ Å)<100> und $BaSnO_3$ (8,2$_3$ Å)<124>. In der Abb.50 sind solche Röntgendiagramme ausschnittsweise aufgezeichnet.

Abbildung 50: Röntgendiagramme des "$Ba_4B^{IV}W_2\square O_{12}$" (Zr, Pb)



5. 5 Verbindung $Ba_4CeW_2\square O_{12}$

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, erbrachten die üblichen Darstellungsmethoden kein homogenes Produkt. Es mußte deshalb eine weitere Methode entwickelt werden, die es ermöglicht, die gewünschte hexagonale (12 L)-Struktur zu erhalten.

5. 5. 1 Darstellung

Ausgehend von der Stöchiometrie "$Ba_4CeW_2O_{12}$" erbrachte die Änderung der Parameter Temperatur, Reaktionszeit und Anzahl der Reaktionsintervalle keinerlei Gewinn. Es entstanden durchweg die oben erwähnten Produkte.
Auch eine jeweilige Erhöhung der Ba- oder Ce-Konzentration zeigte eine Zunahme der Ba_2WO_5- bzw. der $BaCeO_3$-Phase. Wurde die W-Konzentration erhöht, so tauchten im Röntgenspektrum viele weitere, nicht zu identifizierende Reflexe auf.
Erst eine gemeinsame Erhöhung der Ba- und der Ce-Konzentration erbrachte einen Erfolg. So zeigte sich bei der NTM von 980 °C/18 h + 1180 °C/35 h ein Reaktionsprodukt, daß neben $BaCeO_3$, Ba_2WO_5 und geringen Mengen an $BaWO_4$ eine weitere Phase aufwies, die sich einer (12 L)-Schichtenstruktur zuordnen ließ. Ihr Röntgendiagramm entspricht in etwa dem der Abb.52 (1). Da aber durch die Zugabe von Ba- bzw. Ce-Ionen die Stöchiometrie verloren gegangen war, konnte dieses Produkt nicht weiter homogenisiert werden.

Deshalb wurde dann in den folgenden Versuchen die Konzentrationserhöhung von Ba und Ce so weit getrieben, bis die Stöchiometrie "$Ba_6Ce_3W_2O_{18}$" entstand (siehe Abb.51).

Abbildung 51: Dreiecksdiagramm $BaO - CeO_2 - WO_3$

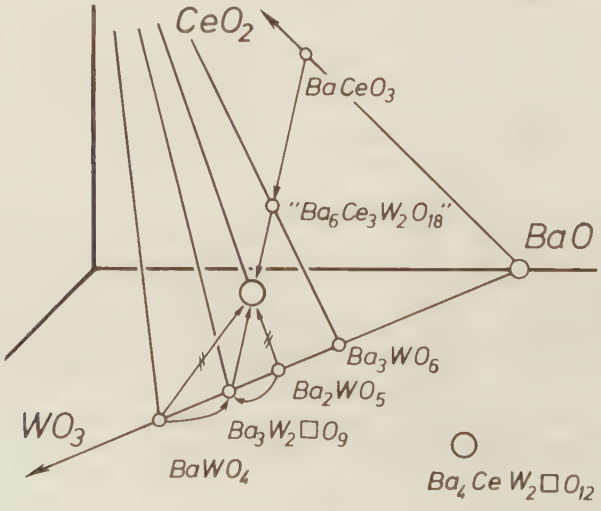


Abbildung 52: Röntgendiagramme

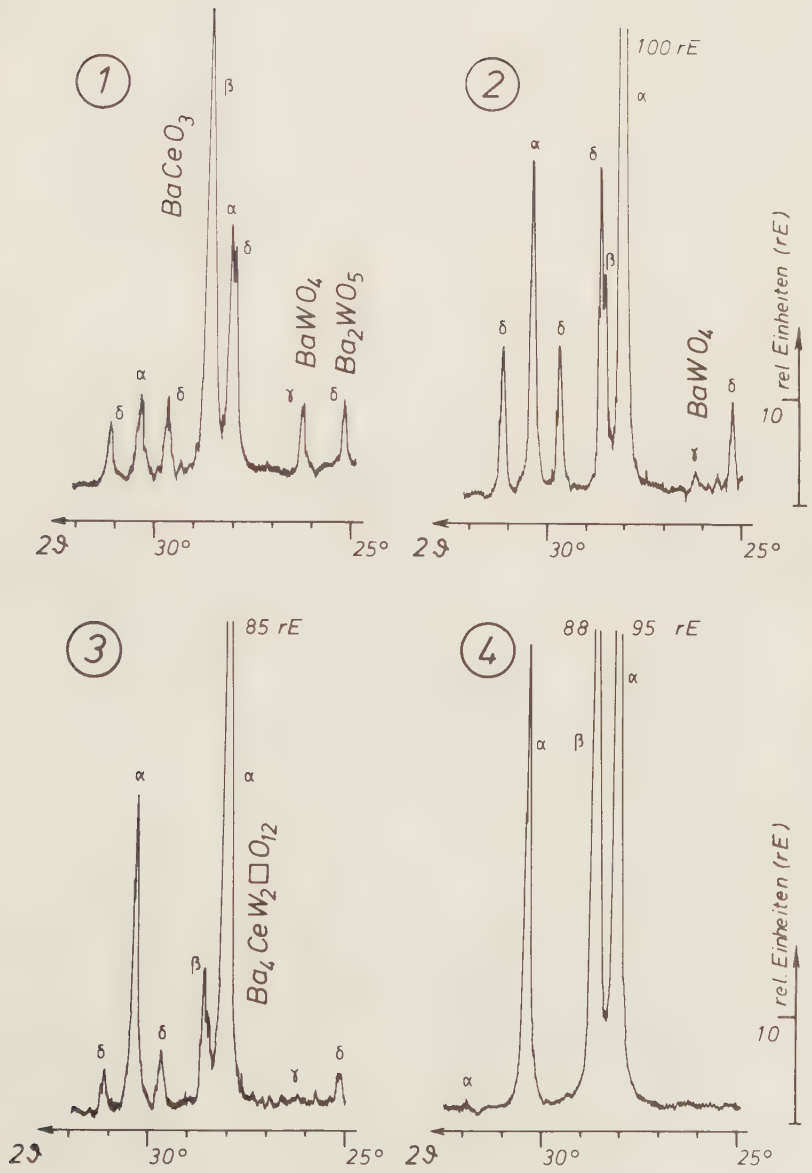
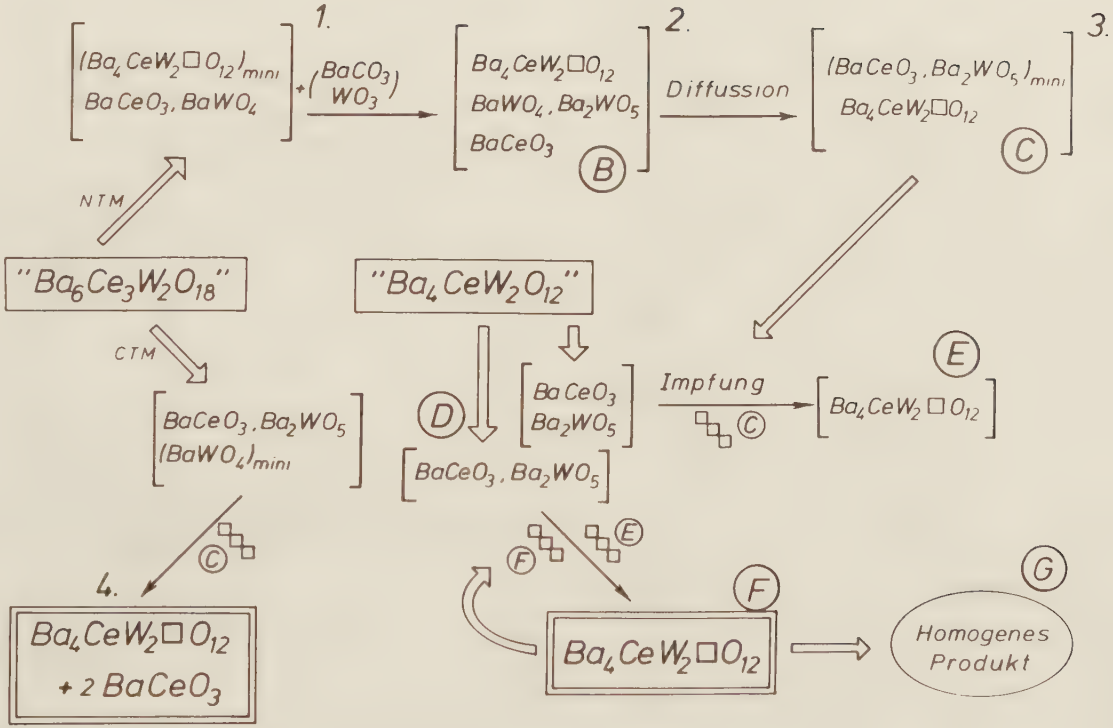
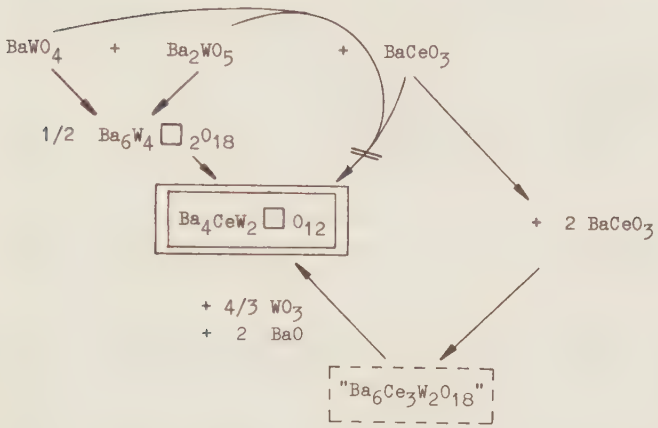


Abbildung 53: Reaktionsschema



Reaktionen des $BaO - CeO_2 - WO_3$ - Systemes



Durch weitere Vorversuche konnte festgestellt werden, daß für die Bildung der (12 L)-Struktur nicht nur allein die NTM mit der Nitratzersetzung bei 980 °C maßgebend ist. Vielmehr tauchte die gesuchte Phase nur dann auf, wenn im Anschluß an die Nitratzersetzung eine oder auch drei Reaktionsperioden von 1000 °C/30 h erfolgten. Unterbrach man diese Reaktionsdauer nach etwa 15 Stunden, so fand man neben den bekannten Verunreinigungen auch die Röntgenreflexe des $Ba_6W_4\square_2O_{18}$ <140>.

Somit ist sicher, daß die gesuchte Verbindung $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ nur dann existent wird, wenn zuvor die stabilen Verbindungen $BaWO_4$ und Ba_2WO_5 durch die Bildung von $Ba_6W_2\square_2O_{18}$ beseitigt sind. In weiteren Reaktionsperioden von 1180 °C bis 1250 °C für 25 Stunden zersetzt sich diese Verbindung wieder, unter z.T. der Bildung von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$, wenn ein genügend großer Überschuß an $BaCeO_3$ vorhanden ist.

Ist dies, wie im Falle der Stöchiometrie "$Ba_4CeW_2O_{12}$", nicht der Fall, so entstehen sofort wieder $BaWO_4$, Ba_2WO_5 und $BaCeO_3$, wie in der Abb.50 des Kapitels 5.4 gezeigt wurde.

Wenn nun alle Ergebnisse zusammengefaßt werden, ist zu erkennen, daß zur Bildung von "$Ba_4CeW_2O_{12}$" mit einer (12 L)-Schichtenstruktur mehrere Faktoren wichtig sind.

Erstens soll nicht die gewünschte Stöchiometrie, sondern die um 2 $BaCeO_3$ reichere Stöchiometrie "$Ba_6Ce_3W_2O_{12}$" eingewogen werden.
Zweitens soll die Darstellung nach der NTM geschehen, wobei Zersetzungstemperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C zu wählen sind.
Drittens sollen sich daran drei Reaktionsperioden von 30 Stunden Dauer mit einer maximalen Temperatur von 1050 °C anschließen.
Viertens soll die nun folgende Reaktionstemperatur zwischen 1200 °C und 1280 °C liegen.

Werden alle diese Vorschriften beachtet, so erhält man ein Produkt, daß nur einen geringen Anteil an $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ hat. Dies ist in der Abb.52 (1) dargestellt.

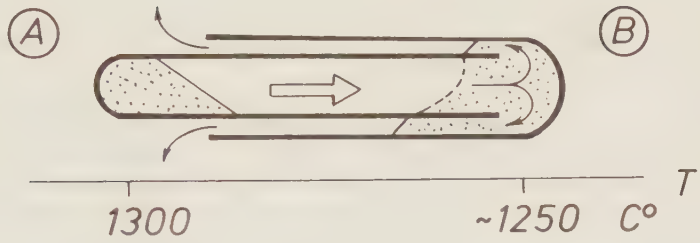
> Leider erwies es sich als unmöglich, durch Änderung der Parameter Temperatur und Reaktionszeit das so erhaltene Produkt weiter zu homogenisieren.

Eine nun erfolgte Zugabe von 4/3 WO_3 und 2 $BaCO_3$ diente zum Erhalt der gewünschten Stöchiometrie von "$Ba_4CeW_2O_{12}$". Dieses Gemenge ließ sich dann mit den Reaktionsbedingungen von 3 x 1250 °C/15 h weiter in Richtung der gewünschten Verbindung homogenisieren, wobei das dabei erhaltene Röntgendiagramm in Abb.52 (2) dargestellt ist. Aber schon eine weitere Reaktionsperiode kehrte den Homogenisierungsprozeß um, sodaß auf diese Art und Weise auch kein homogenes Produkt erhalten werden konnte.

5. 5. 2 Diffusionsmethode

Wie oben schon erkannt, ließ sich das Produkt durch die üblichen Parameteränderungen nicht reinigen. Es mußte deshalb eine weitere Methode zur Reindarstellung des mit der gewünschten Phase versehenen Produktes erfolgen.
Da bei Reaktionstemperaturen über 1200 °C und bei Reaktionsdauern von mehreren Stunden der Verlust eines Produktes an abgedampftem BaO, möglicherweise auch an CeO_2, zum Verlust der Homogenität führte, lag der Gedanke nahe, diesen Verlust durch Zufuhr wieder auszugleichen. Hierzu mußte exakt die Menge wieder zugeführt werden, die verloren gegangen war. Dies ist aber durch Gewichtskontrollen nicht möglich, da die Verluste doch sehr gering sind, und nur vom daran beteiligten System gespürt werden.
Deshalb wurde eine Diffusionsmethode verwendet, bei der der Verlust an Substanz des einen Produktes dem anderen Produkt sofort wieder zugeführt wird. Es wird also bewußt die Zerstörung eines Produktes in Kauf genommen, um ein anderes zu homogenisieren. Dies kann dadurch erreicht werden, daß das zu zerstörende Produkt bei höheren Temperaturen behandelt wird, und die dabei abgedampften Substanzen durch das zu reinigende Produkt geleitet werden (Diffusionsstrom).

Abbildung 54: Korundgefäß zur Diffusionsmethode



Eine solche Apparatur ist in der Abb.54 dargestellt. Für die Reaktion wurden Produkte Ⓐ und Ⓑ in zwei horizontal liegende ineinandersteckende Korundröhrchen gebracht, wobei als Produkt Ⓑ das oben gewonnene Produkt (Abb.52 (2)) und als Produkt Ⓐ ein Fehlversuchspräparat verwendet wurde. Dann wird das zu zerstörende Produkt Ⓐ bei einer Temperatur von 1300 °C behandelt, während das zu homogenisierende Produkt Ⓑ bei einer Temperatur von 1250 °C gehalten wird.

Die Reaktionsdauer betrug 4 x 24 Stunden, wobei dazwischen immer wieder Ⓑ verrieben und auch das Produkt Ⓐ erneuert wurde. Nach diesen Reaktionsintervallen konnte das erhaltene Gemisch trotz weiterer Diffusionsversuche nicht weiter homogenisiert werden. Dieses so erhaltene Produkt Ⓒ zeigte bei einer röntgenographischen Untersuchung (siehe Abb.52 (3)) schon eine fast reine Phase des $Ba_4CeW_2\square O_{12}$, und nur noch geringe Verunreinigungen von $BaCeO_3$ und Ba_2WO_5.

5. 5. 3 Darstellung durch "Impfung"

In der Abb.53 ist angedeutet, daß ein weiterer Darstellungsversuch nach der CTM für die Stöchiometrie "$Ba_6Ce_3W_2O_{18}$" mit den Reaktionsbedingungen von 4 x 1280 °C/28 h ein Reaktionsgemisch liefert, daß hauptsächlich aus Ba_2WO_5 und $BaCeO_3$, mit geringen Spuren an $BaWO_4$, besteht. Es ist hier kein Röntgenreflex zu finden, der auf das Vorhandensein von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ hindeutet.

Gibt man nun zu diesem Gemisch etwa 5 % des Produktes Ⓒ (Impfung), verreibt beides innig und bringt es dann 6 mal bei 1250 °C/30 h zur Reaktion, so erhält man ein Produkt, dessen Röntgendiagramm in Abb.52 (4) dargestellt ist.
Deutlich ist hier zu erkennen, daß sich nur noch zwei Phasen in diesem Gemisch befinden. Es sind dies das $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ und das $BaCeO_3$. Alle anderen Verunreinigungen sind verschwunden.

Dieser Gedanke, daß sich Reaktionsprodukte impfen lassen, um ihren weiteren Reaktionsumsatz in eine gewollte Richtung zu lenken, wurde dann auf Produkte der Stöchiometrie $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ angewendet. Hierzu war es unwichtig, ob die Produkte (D) nach der NTM oder CTM hergestellt wurden. Sie enthielten alle Verbindungen, die schon in Kapitel 5.4 gefundenen worden waren. Es waren dies $BaWO_4$, Ba_2WO_5 und $BaCeO_3$.

Zu diesem Produktgemisch (D) wurden nun etwa 30 % des Produktes (C) hinzugegeben, um bei Reaktionsfortsetzung eine Impfung mit Kristallen zu erreichen, die schon eine (12 L)-Schichtenstruktur besitzen. Nach innigem Verreiben beider Pulver ließ sich die Reaktion mit 11 x 1280 °C/24 h fortsetzen. Als Endprodukt (E) konnte fast reines $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ erhalten werden.
Dieses Produkt diente dann bei einem neuen Ansatz der Darstellung von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ als Lieferant für Impfkristalle, wobei nach obigem Reaktionsschema nun ein neues noch homogeneres Endprodukt (F) entstand, welches dann wiederum als Impfkristall verwendet wurde.
Dieser Zyklus mußte fünf mal durchlaufen werden, um ein Endprodukt (G) zu erhalten, das vollständig reines $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ war. Das davon erhaltene Röntgendiagramm ist in Abb.55 abgebildet.

5. 5. 4 Analysen, Dichte, Gitterkonstanten

Von dieser homogenen Verbindung $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ wurden gravimetrische Bestimmungen zur Element-Analyse gemacht. Hierzu konnte das Präparat in einer Mischung aus 3 ml HCl_c und 6 ml 30 %-iger H_2O_2 gelöst werden. Es erfolgte eine Verdünnung mit H_2O auf etwa 60 ml. Nach Zugabe von je 10 ml einer 0,1n-(Titriplex-III) - Lösung und einer 4 %-igen alkoholischen Oxinlösung wurde mit H_2O weiter auf 200 ml verdünnt. Nach kurzem Erhitzen auf etwa 80 °C erfolgte eine tropfenweise Zugabe von Eisessig bis eine schwache Trübung entstand. Diese Lösung mußte nun wiederum kurz aufgekocht werden, wobei sich in dem schwach sauren Milieu ein flockiger Niederschlag bildete, der etwa 15 Stunden ruhte. Danach wurde er mit Hilfe eines G4-Glasfiltertiegels gesammelt, gewaschen und bei 110 °C (~2 Stunden) getrocknet. Das so erhaltene Pulver kam als $WO_2(C_9H_6ON)_2$ zur Auswaage, wobei der stöchiometrische Faktor $0{,}3646_8$ betrug.
Das oben erhaltene Filtrat eignete sich sowohl zur Ba-Analyse, wie auch zur Bestimmung des Ce^{4+}-Gehaltes. Hierbei ließ sich Barium als $BaSO_4$ nach <145> und Cer nach Kapitel 6.4.2 bestimmen.

$Ba_4CeW_2\square O_{12}$-Analyse:

	exp.	theor.
Barium	$43{,}7_2$ %	(43,98 %)
Cer	$11{,}5_2$ %	(11,22 %)
Wolfram	$29{,}2_7$ %	(29,44 %)

Dichte (Kap.6.4.6) $7{,}2_2$ g/cm^3 ($7{,}35_4$ g/cm^3)

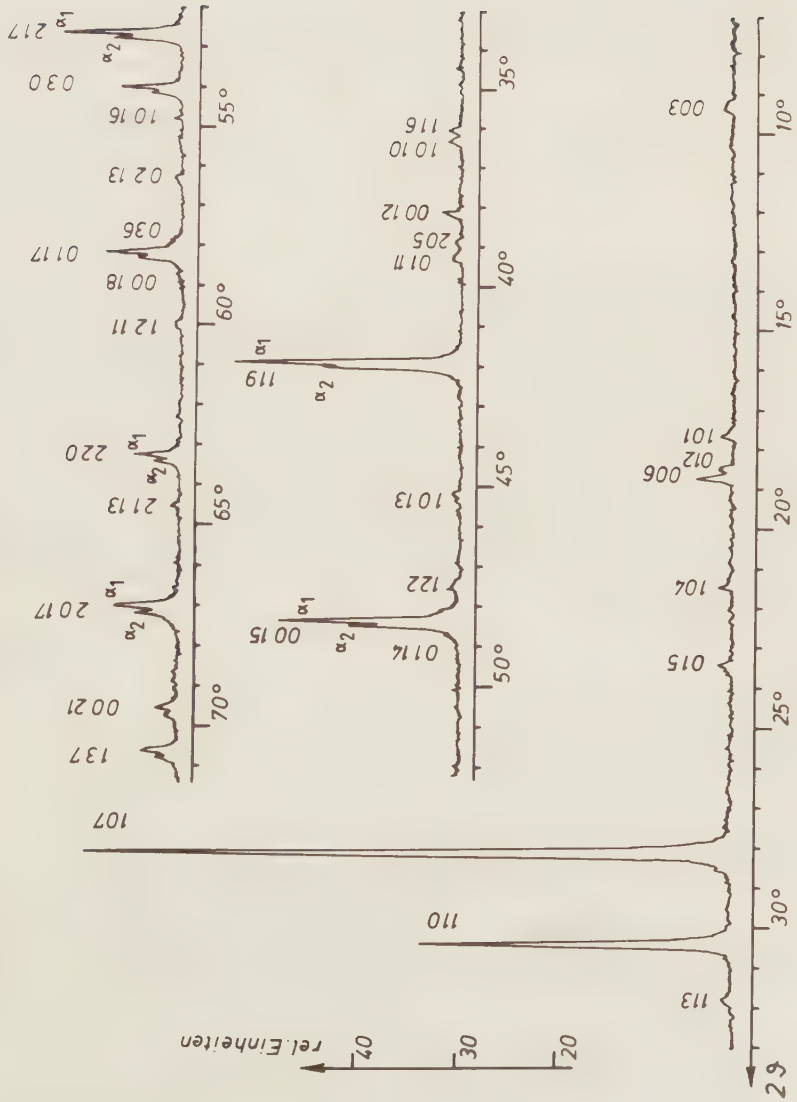


Abbildung 55: Röntgendiagramm von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$

Die nach Kapitel 6.2 durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen ergaben Zählrohraufnahmen, die die Linienmuster von Perowskiten mit einer hexagonalen Struktur zeigten. $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ kristallisierte in einer (12 L)-Struktur. Durch Dichtemessungen konnte bestätigt werden, daß die Elementarzelle 3 Formeleinheiten enthält.
Die Gitterkonstanten sind a = $5{,}87_0$ Å und c = $28{,}34_5$ Å. Sie sind im Vergleich mit anderen Verbindungen, die auch in einer (12 L)-Schichtenstruktur kristallisieren, etwas größer. Der aus den Abmessungen von c berechnete Wert für die Dicke der BaO_3 - Schicht liegt mit 2,36 Å gering über dem im allgemeinen gefundenen Bereich (c/12 = 2,28 Å bei $Ba_2La_2MgW_2\square O_{12}$ und 2,33 Å bei $Ba_3LaYbW_2\square O_{12}$).
Alle Reflexe erfüllen die Rhomboeder-Bedingung (- h + k + l = 3n).

5. 5. 5 Intensitätsberechnungen

Die Strukturbestimmung von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ geschah nach Kapitel 6.3 durch die Auswertung von Pulverdaten. Es fanden alle beobachteten Reflexe bis zu einem Winkel von $2\vartheta = 95^o$ Verwendung.
Nach Kapitel 5.5.4 kristallisiert das Präparat in einer rhomboedrischen (12 L)-Struktur mit 3 Formeleinheiten pro trigonal aufgestellter Zelle.
Für diese Stapelfolge gibt es nach <10> nur eine Anordnungsmöglichkeit, nämlich (3)(1), bzw. $(hhcc)_3$ mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$.
Die für die Rechnung verwendeten Atomlagen sind in Tab.41, sowohl für den Idealfall, wie auch mit den vorgenommenen Verfeinerungen zusammengestellt. Hierbei wurden die Sauerstoffparameter wegen deren geringen Streuungsbeitrages nicht verändert.

Tabelle 41: Atomlagen von $Ba_{12}Ce_3W_6\square_3O_{36}$

$R\bar{3}m$ (D_{3d}^5) Nr.166; Ordnungsgrad = 120

(0 0 0; 1/3 2/3 2/3; 2/3 1/3 1/3)+

Stapelfolge: 3 * (3)(1) $C^+A^-C^+A^+B^+C^-B^+C^+A^+B^-A^+B^+C^o$ d.h. (h h c c)$_3$

					ideale Lagen;	Verfeinerung
(1)	6	Ba	in	'6c': 0 0 z;(z)	7/24 = 0,2917	0,2895
(2)	6	Ba	in	'6c': 0 0 z;(z)	3/24 = 0,1250	0,1360
	6	W	in	'6c': 0 0 z;(z)	5/12 = 0,4167	0,4245
	3	Ce	in	'3a': 0 0 0		
	(3	$\square$	in	'3b': 0 0 1/2)		
je	18	O	in	'18h': x $\bar{x}$ z; x 2x z; 2$\bar{x}$ $\bar{x}$ z; (x = 1/6 und		
				$\bar{x}$ x $\bar{z}$; $\bar{x}$ 2$\bar{x}$ $\bar{z}$; 2x x $\bar{z}$ (z = 11/24; 15/24)		

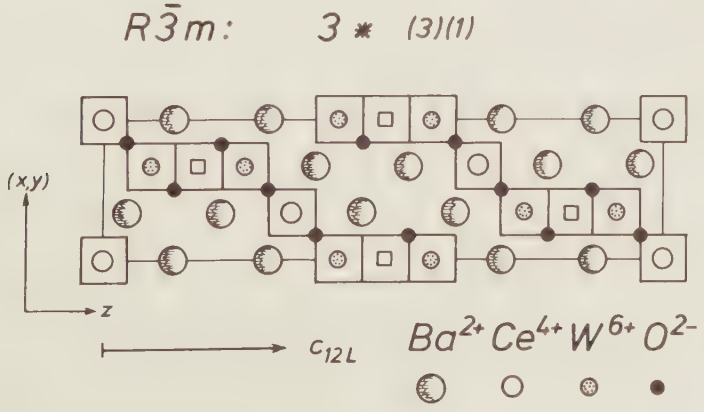
Die Fehlstellen wurden zwischen den hexagonal gepackten BaO_3 - Schichten untergebracht, wodurch ein direkter Kontakt von besetzten flächenverknüpften Oktaedern vermieden wird. Am Aufbau des Oktaedergerüstes beteiligen sich damit Dreiergruppen von flächenverknüpften Oktaedern mit zentraler Lücke, in deren beiden äußeren Zentren sich die W-Atome ('6c') befinden. Es sind also ($W_2 \square O_{12}$) - Einheiten entstanden. Diese sind untereinander durch Einzeloktaeder (CeO_6 in '3a') über Ecken verbunden. Dies wird in der Abb.56 veranschaulicht.

Mit den idealen Lagen und einem Temperaturfaktor von B = 0 für alle Atome betrug der gefundene R' - Wert 37,3$_4$ %.
Durch Verfeinerung der Lagen von Ba und W (siehe Tab.41) verringerte sich der R' - Wert auf 6,7$_9$ %.

Somit ist zu erkennen, daß sich in den ($W_2 \square O_{12}$) - Einheiten, die W-Atome in Richtung auf die zentrale Lücke verschieben. Ihr Wert errechnet sich aus der halben Differenz der idealen WW- bzw. des gefundenen WW-Abstandes und beträgt 0,22 Å.
Der WW-Abstand $|(1-2z)\cdot c_{12L}|$ beträgt im Idealfall 4,72 Å, im ermittelten Fall 4,28 Å.

Die zwischen den hexagonal gepackten $Ba(2)O_3$ - Schichten angeordneten Fehlstellen haben auf die direkt benachbarten Ba(2)-Atome stets die gleiche Wirkung. Sie verschieben sich um $|(z_{ideal} - z_{gef.})\cdot c_{12L}| = 0{,}31$ Å in z-Richtung auf die Lücke zu, während die weiter entfernten Ba(1)-Atome aus den kubischen $Ba(1)O_3$ - Schichten geringe Auslenkungen um 0,06 Å erfahren.

Abbildung 56: Struktur



5. 5. 6 Schwingungsspektroskopie des $Ba_4CeW_2\square O_{12}$

Im Gitter der rhomboedrischen $Ba_4BM_2\square O_{12}$ - Perowskite sind die Einzeloktaeder (BO_6) stets mit niedriger geladenen Kationen besetzt (hier CeO_6) als die beiden äußeren Oktaederzentren der ($M_2\square O_{12}$) - Gruppen (hier die $W_2\square O_{12}$-Einheit).
Wird das Oktaedergerüst im Hinblick auf seine Schwingungsmöglichkeiten betrachtet, so sind je nach der Ladungsdifferenz zwischen den B-Ionen und den M-Ionen zwei Fälle zu unterscheiden:

I. Bei höheren Wertigkeitsunterschieden können die ($M_2\square O_{12}$) - Gruppen wegen der Kovalenz der MO-Bindungen als getrennte Einheiten aufgefaßt werden.
II. Nähern sich dagegen die Ladungen, so wird der die BO_6- und ($M_2\square O_{12}$)-Einheiten verknüpfende Sauerstoff von beiden Ionensorten in ähnlicher Weise beansprucht, so daß eine Trennung nicht mehr möglich ist.

Unter diesem Aspekt sollen die Schwingungsspektren von $Ba_4CeW_2\square O_{12}$ betrachtet werden, da diese nach der Ladungsdifferenz von B und M zwischen den beiden Typen angesiedelt sein sollte. Dies ist in <1> beschrieben. Die Bandenlagen finden sich in der Tab.42. Die Abb.57 (oben) zeigt das gewonnene IR/FIR-Spektrum und in Abb.58 (unten) findet sich das Ramanspektrum.

Tabelle 42: Schwingungen (in cm^{-1}) des $Ba_4CeW_2\square O_{12}$

Raman: 860st 760st 685st..670m 470m 420m 405m 285st

IR/FIR: 855m (790sh..700..625sh)st 495st 415w 400w

(370sh..320sh..280..245)st (215..185)st (125..115)st 80st

Abbildung 57: IR/FIR - Spektren

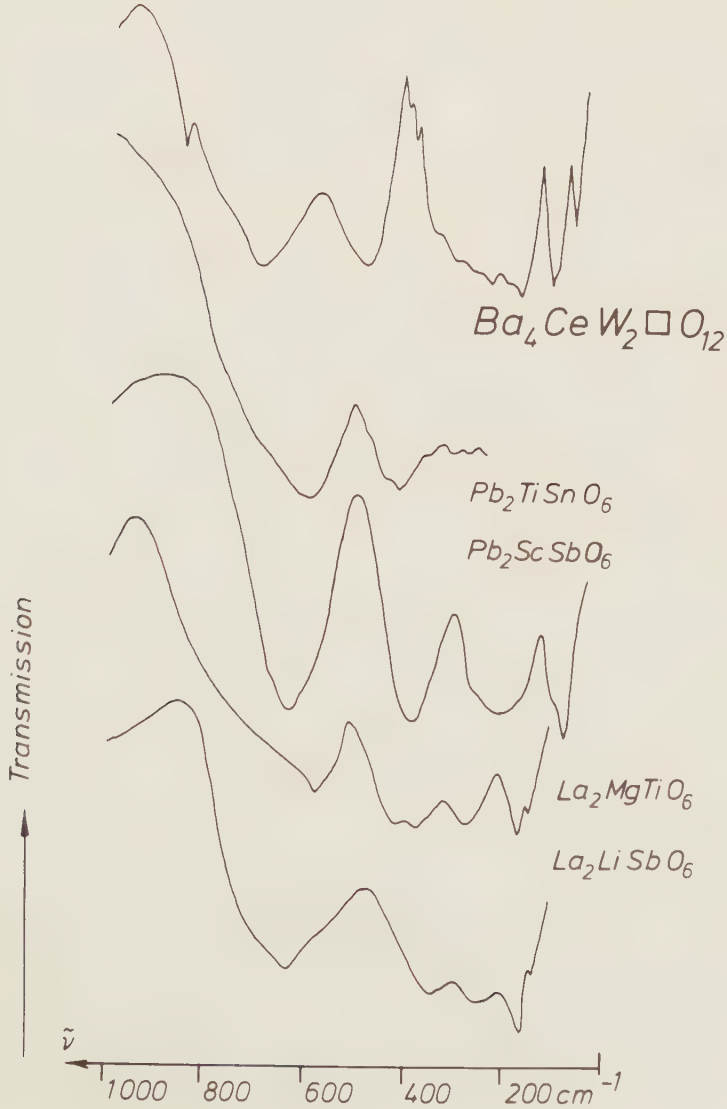
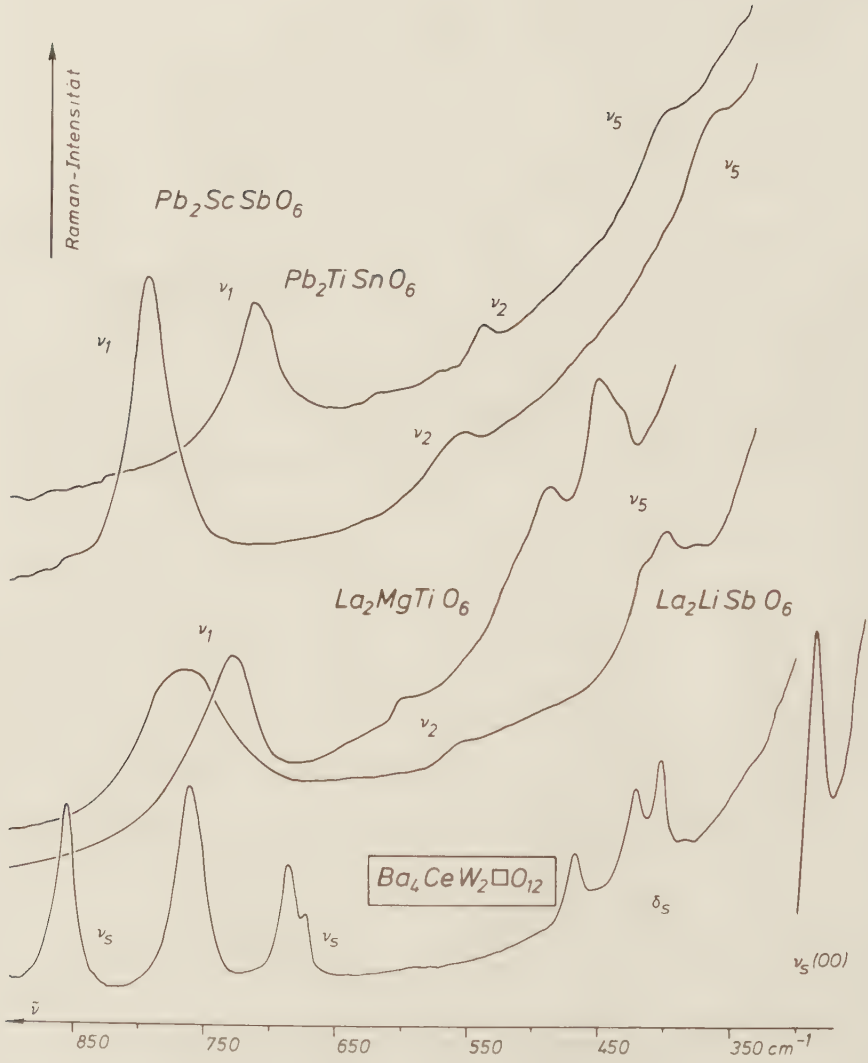


Abbildung 58: Ramanspektren



Teil C

Experimentelle Angaben

6 Experimenteller Teil

6.1 Ausgangsverbindungen

Für den gesamten präparativen Teil der vorliegenden Arbeit wurden entweder käufliche Edukte verwendet, oder die benötigten Präparate selbst hergestellt. Ihre Darstellung wird in Kapitel 6.1.2 beschrieben.

6.1.1 Verfügbare Edukte

Ag_2CO_3 (LAB), $AgNO_3$ (p.a.), Ag_2O (p.a.), $Ba(NO_3)_2$ (p.a.), $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ (reinst), $BaCO_3$ (p.a.), Cs_2CO_3 (reinst), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ (LAB), $CaCO_3$ (p.a.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (p.a.), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ (reinst), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ (reinst), $CdCO_3$ (reinst), Co_3O_4 (rein), $Cu(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ (p.a.), CuCN (rein), $Er(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ (LAB), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ (p.a.), Fe_2O_3 (p.a.), $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (p.a.), $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ (p.a.), HIO_3 (p.a.), K_2CO_3 (p.a.), KIO_4 (p.a.), Li_2CO_3 (reinst), $LiNO_3$ (LAB), $Mg(HCO_3)_2$ (p.a.), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (p.a.), $(NH_4)_2CO_3$ (rein), Na_2CO_3 (p.a.), $NaIO_3$ (p.a.), $NaIO_4$ (p.a.), $NaNO_3$ (p.a.), $Nd(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ (LAB), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (p.a.), $Pb(NO_3)_2$ (p.a.), PbO (p.a.), Rb_2CO_3 (reinst), Sb_2O_3 (p.a.), SnO_2 (rein), $SrCO_3$ (Selectipur), $Sr(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ (rein), $Sr(NO_3)_2$ (rein), Ti (Pulver, LAB), Zn (Pulver, p.a.), $ZnCO_3$ (rein), $Zn(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ der Firma Merck-AG;

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ (rein), I_2O_5 (gekörnt, p.a.), LiCl (p.a.), $LiOH \cdot H_2O$ (reinst), Na_2O_2 (p.a.), Ni (Pulver, 99,8 %), $NiCO_3$ (rein), ZnO (p.a.) der Firma Riedel De Haën-AG;

Ta_2O_5 (99,9 %), WO_3 (puriss.) der Firma Fluka;

SE_2O_3 (SE = Sc, Y; La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy bis Lu; 99,9 %), CeO_2 (99,9 %) der Firma Rasmus & Co;

H_5IO_6 (p.a.) der Firma J.T.Baker;

Te (Pulver, 99,999 %) der Firma Koch Light Laboratories;

Re (Pulver, 99,98 %) der Firma Heraeus.

6. 1. 2 Präparative Ausgangsverbindungen

a.)

Die folgenden Verbindungen ließen sich nach den Angaben in der Literatur herstellen. Es geschah dies für $Na_2H_3IO_6$ nach <20>, für $Pb_3H_4(IO_6)_2$ nach <30>, für $AgIO_4$ nach <89> und für $La_2H_2I_2O_{11} \cdot 3\ H_2O$ (oder $LaIO_5 \cdot 2\ H_2O$) nach <144>; (La-Analyse: gef.35,3 %, theor.35,07 %; Jod-Analyse: gef.36,5 %, theor.36,33 %; Oxyd.grad: $6,8_8$).
Die für die Synthese benötigten Jodate konnten durch Ausfällen aus einer wässrigen M-Nitrat - Lösung mit HIO_3 gewonnen werden, da sie im allgemeinen hohe p_K-Werte besitzen:

$Ca(IO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (p_K=6,2); (+ 64 h 110 °C) ergab $Ca(IO_3)_2$
$Sr(IO_3)_2$ (p_K=8,5); Luft-Trocknung (24 h)
$Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$ (p_K=9,2); (+ 48 h 110 °C) ergab $Ba(IO_3)_2$
$Pb(IO_3)_2$ (p_K=12,9); weiß (+ 6 h 110 °C)
$Zn(IO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ (p_K=5,3) (+ 90 h 110 °C) ergab $Zn(IO_3)_2$
$Ni(IO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$; Luft-Trocknung (40 h) ergab türkisfarbenes Pulver
$Co(IO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (p_K=5,8); (+ 48 h 110 °C) ergab $Co(IO_3)_2$
$Sc(IO_3)_3$ (p_K=9,1); Lufttrocknung (48 h) (purpurfarben)
$La(IO_3)_3$ bzw. $Ce(IO_3)_3$ (p_K=9,3); (+ 28 h 110 °C)
$Fe(IO_3)_3$ (p_K=7,5); gelblich (+ 2 h 110 °C) ockerfarben
$Cu(IO_3)_2$ (p_K=6,8); grünlich.

b.)

Für eine Synthese von Perrhenaten mit Perowskit-Struktur sei auf <9> verwiesen. Zusätzlich wurden noch die Versuche unternommen, die folgenden Verbindungen herzustellen, wobei als Edukte immer Re-Pulver und die entsprechenden Carbonate dienten:

Ba_2KReO_6: verschiedene R.-Bedingungen (890 °C bis 1050 °C, von 6 Std. bis 34 Std.) ergab immer $KReO_4$, das z.T. ↑ entwich.

Ba_2AgReO_6: 2 x 750 °C/25 min ergab dunkelbraunes, kristallines, aber inhomogenes Pulver, das eine starke kub.Phase (a = $8,3_8$ Å) neben den $AgReO_4$-Reflexen <125> aufwies.

Pb_2LiReO_6: grau-grün. 3 x 780 °C/30 min zeigte sofort PbO-Dämpfe; röntgenographisch sind die Reflexe des $Pb(ReO_4)_2$ <125> zu finden, daneben konnte aber eine tetragonale Phase indiziert werden. Ihre Gitterkonstanten sind a = $5,6_0$ Å und c = $8,0_0$ Å. Eine weitere Reaktionsperiode von 1000 °C/10 min zerstörte diese Phase wieder.

Pb_2NaReO_6: 1 x 800 °C/1 h ergab hellgrün-gelbes, aber stark hygroskopisches Pulver, das sofort $NaReO_4$ bildete. Dieses und auch $Pb(ReO_4)_2$ <125> ließen sich röntgenographisch identifizieren.

Cd_2LiReO_6: Die Präparation erfolgte in einem Korundtiegel mit Deckel um den Verlust an CdO möglichst gering zu halten. (650 °C/4 min + 2 x 650 °C/12 min). Es entstand ein helles, grünliches Pulver, welches eine monokline Indizierung ermöglichte. (**a** = $5,4_2$ Å, **b** = $5,5_0$ Å, **c** = $7,5_7$ Å, β = $90,5^o$). Ein Versuch der Homogenisierung mit 2 x 780 °C/12 min oder 820 °C/10 min erbrachte jedesmal ein dunkelbraunes, gut kristallines Produkt, das sich röntgenographisch dem Pyrochlor $Cd_2Re_2^VO_7$ zuordnen ließ.

Ca_2LiReO_6: Allein das Ca_2LiReO_6 ließ sich homogenisieren, und zeigte röntgenographisch eine monokline Struktur, die sich indizieren ließ (**a** = $5,38_0$ Å; **b** = $5,39_7$ Å; **c** = $7,93_3$ Å; β = $90,4_2^o$).
Die Darstellung erfolgte mit 2 x 780 °C/24 h + 1000 °C/24 h und einem langsamen Abkühlen von 1000 °C nach 500 °C innerhalb von 4 Tagen.
In dem Ramanspektrum liegt eine Bande bei 820 cm^{-1} (st), eine sehr schwache bei 600 cm^{-1}, sowie eine weitere, leicht strukturierte bei (460sh..450m) cm^{-1}.
IR-spektroskopisch konnten starke Banden bei (680; 590) cm^{-1} und bei 385 cm^{-1} gefunden werden. Der Gitterschwingung T_2(Li) konnte eine breite bei 270 cm^{-1} (m) zugewiesen werden. Die starke T_3(Ca) war strukturiert (200..165..120) cm^{-1}.

Eine Analyse der Verbindungen aus <9> und Ca_2LiReO_6 ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierbei wurden Li^+, Na^+ und Ca^{2+} nach der AES-Methode (Kapitel 6.4.1) bestimmt. Ba^{2+} und Sr^{2+}, wie auch Rhenium konnten gravimetrisch (Kapitel 6.4.2) erfaßt werden. Eine Oxydationsgradbestimmung erfolgte nicht.

Verbindung	(A-Ion) -		(B-Ion) -		Rhenium -		Dichte - Analyse	
	exp. in %	theor.	exp. in %	theor.	exp. in %	theor.	exp. in g/cm³	ber.
Ba_2LiReO_6	$48,6_7$	48,72	0,8	1,23	$33,0_9$	33,02	$6,8_9$	$7,00_5$
Ba_2NaReO_6	$48,0_0$	47,36	$4,0_8$	3,96	$32,2_1$	32,11	$6,6_2$	$6,75_5$
Sr_2LiReO_6	$37,0_4$	37,74	1,6	1,49	$40,2_0$	40,13	$6,1_8$	$6,31_7$
Sr_2NaReO_6	$36,6_8$	36,48	$5,0_0$	4,78	$38,8_2$	38,76	$5,8_0$	$5,93_3$
Ca_2LiReO_6	$21,6_6$	21,70	2,0	1,88	$50,5_3$	50,42	$5,2_9$	$5,32_4$

c.)

Zu Vergleichszwecken mußten noch folgende Verbindungen hergestellt werden. Es waren dies die Te(VI)-haltigen Präparate Pb_2MgTeO_6, Pb_2MgTeO_6 und auch Cd_2CaTeO_6. Sie alle konnten, wegen der Flüchtigkeit des PbO bzw. des CdO nicht direkt hergestellt werden.
Als Edukte dienten Te-Pulver, sowie die entsprechenden Nitrate, die mit Te innig vermischt wurden, und durch eine Nitratzersetzung von 680 °C/2 h in reaktive Gemenge übergeführt wurden. Nach erfolgter Tablettierung der Produkte ließen sie sich bei 950 °C/12 h vorbehandeln. Es entstanden durchweg Produkte, deren Hauptkomponente einer Perowskitphase entsprach.

Zur Homogenisierung aller Präparate wurde die in Kapitel 5.5.2 dargestellte Diffusionsmethode verwendet. Die Reaktionsbedingungen waren 4 x 1180 °C - 1050 °C/15 h.

	c	b	a (in Å)	β
Pb_2MgTeO_6 (kubisch):	$7,99_7$	(vgl. <108>)		
Pb_2CaTeO_6 (monoklin):	$8,24_8$	$5,84_9$	$5,80_2$	$90,1_6°$
Cd_2CaTeO_6 (monoklin):	$7,94_0$	$5,67_1$	$5,61_0$	$90,1_0°$

Zu den in der Tab.16 (S. 77) aufgezeigten Banden kommen noch:

Pb_2MgTeO_6 : T_2(Mg) = 320 cm^{-1} (b,m); T_3(Pb) = 125 cm^{-1} (st)
Pb_2CaTeO_6 : T_2(Ca) = 280 cm^{-1} (b,st); T_3(Pb) = (125..100sh) cm^{-1} (st)
Cd_2CaTeO_6 : T_2(Ca) = 290 cm^{-1} (b,m); T_3(Cd) = (175sh..165..150) cm^{-1} (st)

Von allen diesen Verbindungen wurden keine Elementanalysen und Dichtebestimmungen gemacht.

d.)

Die Darstellung von Pb_2ScSbO_6 erfolgte mit Sb_2O_3, Sc_2O_3 und $Pb(NO_3)_2$ unter Nitratzersetzung, dann mit 5 x 900 °C/4 min + 700 °C/10 min, sowie einer Reinigung mit der Diffusionsmethode von 1000 °C - 1050 °C/30 min. (- Höhere Temperaturen lassen die Reflexfolge von Pyrochloren entstehen -). Es entstand ein reines Produkt, das sich pseudokubisch indizieren ließ (R'=$8,4_9$ %, Kapitel 7.1), und einen Teil der Verbindungsklasse Pb_2SESbO_6 <130> darstellt.

SE^{3+}: Sc = $8,10_2$ Å; Gd = $8,2_7$ Å; Nd = $8,3_2$ Å (pseudokubisch)
La = (rhomb.) a = $5,8_8$ Å, b = $5,9_6$ Å, c = $8,3_6$ Å

Eine schwingungsspektroskopische Untersuchung des Pb_2ScSbO_6 erbrachte neben den in der Tab.16 aufgeführten Banden noch die Gitterschwingungen T_2(Sc) = 210 cm^{-1} als eine breite Bande, sowie die Schwingung T_3(Pb) mit (115sh..90st) cm^{-1}.
Eine Dichtebestimmung erbrachte $8,4_0$ g/cm^3, statt $8,45_6$ g/cm^3. Es wurden keine Elementanalysen gemacht.

e.)

Eine weitere benötigte Blei-Verbindung war das Pb_2TiSnO_6. Als Edukte dienten TiO_2, SnO_2 und $Pb(NO_3)_2$. Es erfolgte eine Nitratzersetzung bei 700 °C/5 min. Dann wurde das Produkt vorsichtig 5 x 800 °C/10 min behandelt und durch die Diffusionsmethode gereinigt, wobei die Reaktionstemperatur unter 900 °C blieb. Das entstandene kubische Präparat wurde dann innerhalb von drei Tagen von 800 °C auf 400 °C abgekühlt (c = $8,16_4$ Å).

f.)

La_2O_3, Sb_2O_3 und $LiOH \cdot H_2O$ dienten zur Darstellung von **La_2LiSbO_6** als Edukte. Zusätzlich wurde in dieser Verbindung das La^{3+} durch Eu^{3+} ersetzt, um dessen Lumineszenz-Verhalten in diesem Gitter zu untersuchen. Die gefundenen Ergebnisse werden hier nicht mitgeteilt <130>.
Die Reaktionsbedingungen von 2 x 1000 °C/18 h + 1100 °C/28 h und dann 8 x 40 Minuten bei 1180 °C ergaben, auch für andere SE^{3+}-Ionen, weiß-graue Pulver, die sich monoklin indizieren ließen. (- System: SE_2LiSbO_6 <130> -).
Die Gitterkonstanten sind **a** = $5,61_3$ Å, **b** = $5,72_7$ Å, **c** = $7,95_9$ Å und β = $90,2_0°$ für La_2LiSbO_6. Die monokline Deformation wird mit abnehmenden SE^{3+}-Radius (Dy^{3+}) größer.
Eine Analyse des La^{3+} im La_2LiSbO_6 ergab $55,2_9$ % (theor. 54,98 %). Die Dichtebestimmung erbrachte ein ρ = $6,4_8$ g/cm³ (ber. $6,52_2$ g/cm³).
Abb.57 und Abb.58, S.185:
Raman-Spektrum: ν_5 = (415sh..400m..380w) cm^{-1}; (siehe Tab.16, S.77)
IR-Sp.: ν_4..**T_2**(Li) = (340st..260b,st) cm^{-1}; **T_3**(La) = (165st..145m) cm^{-1}

g.)

Auch in der Verbindung **La_2MgTiO_6** wurde das La^{3+} durch Eu^{3+} ersetzt, um dessen Lumineszenz-Verhalten in diesem Gitter zu untersuchen. Die gefundenen Ergebnisse, wie auch die des Verhaltens von Eu^{3+} im System SE_2MgTiO_6 werden hier nicht mitgeteilt <130>.
Die Darstellung, mit den Edukten SE_2O_3, Ti-Pulver und $Mg(HCO_3)_2$, ergab immer weiße, kristalline Pulver. Reaktionsbedingungen waren 4 x 1300 °C für 18 Stunden + 8 x 1450 °C/5 h und 10 x 1500 °C/10 min.

Die Gitterkonstanten waren für La^{3+} (**c** = $7,86_4$ Å), und zeigten mit abnehmenden SE^{3+}-Radius bis Gd^{3+} eine monokline Deformationszunahme, wobei b und β sich vergrößerten, **a** und **c** dagegen schrumpften.
(Gd^{3+}: $5,36_4$ Å; $5,61_1$ Å; $7,67_9$ Å und $90,0_9°$).
Eine weitere Abnahme des Ionenradius zeigte, daß **b** seine Richtung umkehrte und auch zu schrumpfen begann und β stärker als vorher zunahm.
(Yb^{3+}: $5,24_2$ Å; $5,54_8$ Å; $7,57_8$ Å und $90,3_4°$) <130>.

Von La_2MgTiO_6 wurden ramanspektroskopisch ν_5 = (485m..450m..435sh) cm^{-1} (Abb.58) und IR-Spektroskopisch (Abb.57) die ν_4 mit (415st..380st) cm^{-1} gefunden. Die Gitterschwingung T_2(Mg) lag bei 285 cm^{-1} (b,st), die **T_3**(La) konnte als starke Bande bei (170st..155m) cm^{-1} identifiziert werden, vgl. hierzu La_2OsVO_6 <78>.

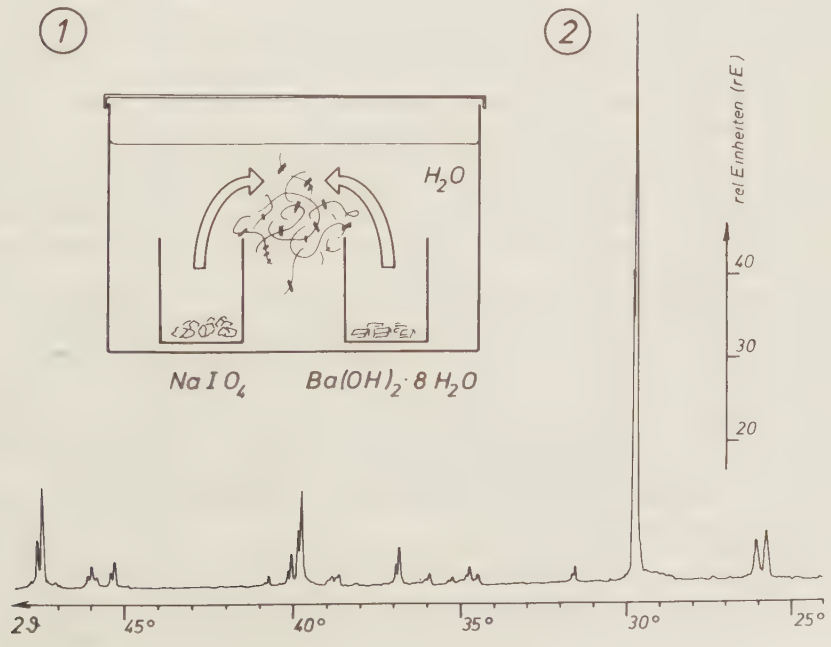
h.)

La_2O_3, $CaCO_3$, Sc_2O_3 und TiO_2 (Edukte), 1300 °C/4 h + 10 x 1400 °C/1 h und 5 x 1450 °C/20 min ergaben das weiße (LaCa)$ScTiO_6$, mit den Gitterkonstanten $5,54_4$ Å; $5,60_9$ Å; $7,88_0$ Å. (- Reaktionstemperaturen unter 1200 °C bilden bevorzugt $LaScO_3$ <164> und $CaTiO_3$ <100> -).

6. 1. 3 Einkristalle

Da nach Kapitel 2.1.2 zur Darstellung von A_2BIO_6-Perowskiten auch die Naßmethode möglich ist, lag der Gedanke nahe, diese zur Darstellung von Einkristallen zu benutzen.
Hierzu wurden in einem großen Becherglas, wie in Abb.59 dargestellt, zwei weitere mit festem $NaIO_4$ in Wasser bzw. festem $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ in Wasser stöchiometrisch exakte Lösungen in das Wasser gestellt. Diese Anordnung wurde dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Zusätzlich erfolgte noch die Zugabe von etwas Glaswolle damit die Einkristalle einen bevorzugten Platz finden.
Durch Diffusion können sich dann die entsprechenden Ionen finden und an den Glaswollefäden auskristallisieren. Dieser Vorgang dauerte etwa 15 Tage. Danach konnten kleine bis zu 2 mm lange Einkristallnadeln untersucht werden. Wurden die Lösungen umgerührt, entstand ein milchiger Niederschlag, der sich nach einer 4-stündigen Behandlung bei 700 °C deutlich dem Ba_2NaIO_6 zuordnen ließ.
Die Einkristalle wurden dann bewußt zerstört um daraus Pulver-Aufnahmen zu gewinnen. Wie die Abb.59 zeigt, ist dies kein dem Ba_2NaIO_6-Perowskit entsprechendes Röntgendiagramm mit 2ϑ = 15,6° (30), 19,45° (13) und 22,10° (8 rel.Einheiten). Eine weiterführende Untersuchung der Einkristalle erfolgte daher nicht.

Abbildung 59: Versuchsaufbau und Röntgendiagramm-Ausschnitt



6. 2 Röntgenographische Messungen

Die Zählrohraufnahmen wurden mit selbstregistrierenden Zählrohrgoniometern der Firmen Philips und Siemens aufgenommen. Die mitgezeichneten Winkelmarkierungen ermöglichten die Auswertung der Reflexe, die auf den '220' - Reflex eines kubischen Goldpräparates mit $2\vartheta = 64{,}58^{\circ}$ korrigiert wurden.
Die zu untersuchende Verbindung wurde mit Cu-K_α bestrahlt. Als Wellenlänge fand $\lambda = 1{,}5418$ Å Verwendung. Sobald aber bei hohen Beugungswinkeln eine (α_1, α_2) - Aufspaltung zu erkennen war, geschah die Auswertung mit $\lambda_1 = 1{,}5405$ Å bzw. $\lambda_2 = 1{,}5443$ Å <65>.
Die so gewonnenen Gitterkonstanten wurden solange verfeinert, bis die berechneten und gefundenen ($\sin^2\vartheta$)-Werte für hohe Beugungswinkel (~70°) übereinstimmten. Ihre Berechnung erfolgte nach den Braggschen Gleichungen für entsprechende Gittersymmetrie (siehe Kapitel 6.4.6)

6. 3 Intensitätsberechnungen

War die Art des Gitters bekannt, so konnte eine Verfeinerung der Struktur angeschlossen werden. Es wurden hierbei die Atomkoordinaten festgelegt <10> und versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Strukturamplituden I_c und den beobachteten I_o zu erzielen.
Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen kann absolut und relativ bestimmt werden, jedoch sind absolute Intensitätsmessungen schwierig durchzuführen und selten erfolgreich. Für fast alle röntgenographischen Untersuchungen genügte es, relative Intensitäten zu bestimmen und diese dann zu normieren.
So wurden zur Intensitätsauswertung die Kristallpulver in eine Vertiefung eines Kunststoffplättchens gebracht und mit Cu-K_α bestrahlt. Die Sammlung der Intensitäten geschah mit einer kleinen Registriergeschwindigkeit von 1° in 8 Minuten bei einem Registriervorschub von 5 mm/min.
Die Berechnung der I_c erfolgte unter Verwendung eines Programmes von YVON, JEITSCHKO und PARTHE <68> im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen. Es wurde an das System der TR 440 angepaßt und verwendet. Anstelle der einzelnen Atomfaktoren fanden Konstanten einer Näherungsgleichung Verwendung <151>.
Um die Richtigkeit einer Struktur zu erkennen, verwendet man den R' - Wert, der üblicherweise definiert wird als

$$R' = \frac{\Sigma \mid I_c - I_o \mid}{\Sigma I_c}$$

Ist die Übereinstimmung zwischen I_o - Werten der untersuchten Struktur und den I_c - Werten des gewählten Strukturmodelles gut, so ist der R' - Faktor niedrig.
Solche Berechnungen wurden mit dem im Anhang gelisteten FORTRAN - Programm auf dem System der TR 440 gemacht.

6. 4 Analysen

6. 4. 1 Atom - Emissions - Spektroskopie (AES)

Die Alkali-Analysen, sowie die der Erdalkali (Ba, Sr und Ca) <152><153> wurden flammenphotometrisch in Emission mit dem Atomabsorptionsspektralphotometer "Modell 1248 Analog" mit Emissionszusatz der Firma Beckman durchgeführt. Der Brenner wurde mit einem (Azetylen/Luft)-Gemisch betrieben, denn diese Flamme bildet für die zu untersuchenden Elemente eine günstige Umgebung und eine für die Atomisierung ausreichende Temperatur.

$$2\ C_2H_2 + 25\ (\text{Luft}) \xrightarrow[2325\ ^\circ C]{} 4\ CO_2 + 2\ H_2O + 20\ N_2 + 139\ \text{kcal}$$

Höhere Temperaturen (bis 2955 °C) lassen sich mit einem (N_2O/C_2H_2) - Gemisch erzeugen.
Für genaue Analysen war die richtige Einstellung der Geräteparameter nötig, da diese sich von Element zu Element unterscheiden. Solche Parameter waren das Gas-Mischungsverhältnis, die vom Element emittierte Wellenlänge, spektrale Spaltbreiten und auch photomultiplierabhängige Konstanten, sowie eine Integration der Signale als Funktion der Zeit.
Ein Teil der entsprechenden Werte ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	Element	emittierte Wellenlänge nm	cm^{-1}	relative Nachweisgrenze (µg/ml)	(C_2H_2/Luft) kp/cm^2
a)					
	Li	670,8	(14910)	0,000 03	0,45/1,65
	Na	589,0	(16980)	0,000 1	0,35/1,65
	K	404,4	(24730)	0,005	0,60/1,65
	Rb	780,0	(12820)	0,000 3	0,50/1,65
	Cs	852,1	(11730)	0,008	0,50/1,65
b)					
	Ca	422,7	(23660)	0,000 1	0,80/1,65
	Sr	460,7	(21710)	0,000 1	0,60/1,65
	Ba	553,6	(18060)	0,001	0,55/1,65

Die Integrationszeit war durchweg 8 Sekunden lang. Die spektrale Spaltbreite lag für K, Rb und Cs bei 0,54 nm, welches einem "Spalt 7" entspricht, oder einer geometrischen Spaltbreite von 0,20 mm. Bei allen anderen zu analysierenden Elementen betrug die spektrale Spaltbreite 0,27 nm ("Spalt 5") bzw. eine geometrische Spaltbreite von 0,10 mm. Noch kleinere Spaltwerte erforderten eine unnötig große Verstärkung und erhöhten die Anzeigeunruhe. Die verwendeten Photomultipliersspannungen waren für die Alkalielemente 520 bis 560 V und etwa 600 V für die Erdalkalielemente.

Da die AES - Spektroskopie eine Relativmethode ist, kann eine quantitative Analyse nur durch Vergleich mit Proben bekannter Konzentration durchgeführt werden. Zur Aufnahme von Eichkurven wurden daher mindestens drei Standardlösungen benötigt, die den analytischen Arbeitsbereich eingabeln. Ideal

sind Eichkurven, die im benötigten Teil linear verlaufen. Solche Linearität konnte für die Elemente Li und Na im Bereich von 20 ppm bis etwa 100 ppm (100 µg/l) festgestellt werden. Für Kalium lag dieser Bereich bei 20 bis 50 ppm, und für Rb und Cs bei 5 - 20 ppm.
Für die Erdalkalielemente gilt entsprechendes. So hat Barium von 20 ppm bis maximal 200 ppm und Strontium bis maximal 50 ppm eine lineare Eichkurve. Für Calcium geht dieser Bereich von 1 ppm(!) bis maximal 20 ppm, da bei Konzentrationen oberhalb von 60 ppm ein Depressionseffekt auftritt. Es erwies sich daher als günstig, die Proben zu verdünnen.
Die Extinktion der zu untersuchenden Proben, die innerhalb der Eichmarken liegen sollen, wurde in die Eichkurve eingetragen und die dazugehörige Konzentration ermittelt. Dabei mußte noch die Vorraussetzung erfüllt sein, daß sich Standardlösungen und Probe gleich verhalten.
Um dies zu erreichen, fand folgendes Verfahren, hier am Beispiel des Lithiums gezeigt, Verwendung:

> Als Eichpunkte wurden 20, 30 und 50 ppm verwendet, wobei entsprechende Mengen an LiCl in Wasser aufgelöst wurden. Durch eine Zugabe von Erdalkalichloriden sollte nun eine Konzentration von etwa 1400 ppm Ba, 1200 ppm Sr und etwa 500 ppm Ca in jeder Eichlösung erreicht werden. Analog mußte mit den Probelösungen verfahren werden. Sie ließen sich in etwa 2 ml HCl_c lösen und wurden entsprechend ihrer Stöchiometrie mit Erdalkalichloriden bis zur oben erwähnten "Soll"-Konzentration angereichert.
> Hierdurch wird erreicht, daß als einziger Parameter nur noch die Lithium-Konzentration im geeichten (ppm)-Bereich variierte. Entsprechendes gilt nun auch für die Analyse der anderen Elemente.

Analyse von	Ba_{max}	Sr_{max}	Ca_{max}
Lithium	1400 ppm	1200 ppm	500 ppm
Natrium	1400 ppm	400 ppm	-
Calcium	100 ppm	100 ppm	1 - 20 ppm
Strontium	100 ppm	20 - 50 ppm	40 ppm
Barium	20 - 200 ppm	100 ppm	20 ppm

Bei allen Analysen spielten andere Fremdionenkonzentrationen, solange sie unter 40 ppm blieben, keine Rolle. Zu beachten war aber ferner, daß alle Analysen mit bidestilliertem H_2O in Polyäthylen - Gefäßen durchgeführt werden mußten. Dies war insbesondere für Na und K notwendig, da sich bereits Atome aus den Glasgefäßen störend bemerkbar machten. Auch wurden die (Na, K) - haltigen Proben und ihre Eichlösungen mit fester HIO_3 in bidest. H_2O gelöst, und nicht mit HCl_c, da diese nachweisbar Alkali aus den Gefäßwandungen aufgenommen hatte.

Bei der Analyse der z.T. hygroskopischen $A_4I_2O_9$-Verbindungen wurden die das Präparat enthaltenden Glasampullen unter bidest. H_2O zerstoßen. Die dabei auftretende Verunreinigung von K führte zu einer leichten Erhöhung der K - Analysewerte.

Die gefundenen Analysen sind für die Erdalkali-Elemente mit einem relativen Fehler von bis zu 5 %, und für die Alkali-Metalle bis zu 2 % behaftet.

6. 4. 2 Gravimetrische Bestimmungen

Barium:

Bei einzelnen Präparaten empfahl sich neben der AES - Methode auch eine gravimetrische Ba-Bestimmung als $BaCrO_4$.
Hierzu wurden etwa 50 bis 300 mg einer Probe in 2 ml Eisessig gelöst und auf 100 ml verdünnt. Danach ließ sich diese Lösung mit NH_4-Acetat und NH_3 auf etwa p_H = 6 einstellen, wobei der Indikator Bromthymolblau gerade noch gelb (6,2) bleiben mußte, und nicht nach blau (7,6) umschlug. Nach kurzem Erhitzen erfolgte die tropfenweise Zugabe von warmer $(NH_4)_2CrO_4$ - Lösung (- hergestellt aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und H_2O unter Zugabe von NH_3 bis zur Gelbfärbung -). Dies ergab einen gelben, etwas voluminösen Niederschlag von $BaCrO_4$, der über 24 Stunden ruhte.
Danach wurde er in einem 1G4 - Glasfiltertiegel gesammelt und zuerst mit Ammoniumchromat-haltigem Wasser und dann mit NH_4-Acetat-Lösung chromatfrei gewaschen, und schließlich mit warmem Wasser nachgespült.
Der Niederschlag konnte nach 10 bis 15 Stunden bei 110 °C Trocknung gewogen werden.

Sollte der $BaCrO_4$- Niederschlag Fremdionen mitgerissen haben, so mußte er nochmals umgefällt werden. Hierzu wurde er in etwas HNO_3 gelöst, auf 200 ml verdünnt und in der Hitze mit 10 ml NH_4-Acetat-Lösung versetzt. Daraufhin ließ sich der $BaCrO_4$ - Niederschlag erneut mit $(NH_4)_2CrO_4$ - Lösung ausfällen und wie oben behandeln. ($BaCrO_4$: p_K = 9,7) ($Ba/BaCrO_4$ = $0{,}5421_4$)

Blei

Zur Blei-Analyse wurde etwa 40 mg Blei-enthaltende Probensubstanz in 5 ml Eisessig gelöst und auf 100 ml verdünnt, und mit NH_4ac/NH_3 ein p_H von 5 eingestellt, wobei der Farbumschlag des Indikators Kongorot von blau (3,0) nach rot einen p_H von 5,2 anzeigte.
Der so entstandene gelbe, kristalline Niederschlag von PbI_2 konnte durch Erhitzen zum Großteil wieder in Lösung gebracht werden. Hierauf wurde dann mit 50 ml $(NH_4)_2CrO_4$ - Lösung das gelbe $PbCrO_4$ ausgefällt und 20 Minuten lang gekocht, wobei sich die gelbe Farbe des Niederschlages nach orange änderte.

Nach einer 24-stündigen Ruhezeit ließ sich dieser Niederschlag ($PbCrO_4$) mit einem 1G4 - Glasfiltertiegel aufnehmen, wurde mit 10 ml Ammoniumchromat - Lösung gewaschen, mit etwa 20 ml Wasser chromatfrei ausgespült, und dann 10 Stunden bei 110 °C getrocknet.

Durch Kontrollversuche konnte festgestellt werden, daß alle empirischen Werte bis zu 0,5 % zu hoch ausfielen, was vermutlich auf absorbierte Chromationen zurückzuführen ist. Auch ein Umfällen des Niederschlages brachte keine Verbesserung.

($PbCrO_4$: $p_K = 13,8$)

($Pb/PbCrO_4$: theoretisch = $0,6410_8$; empirisch = $0,6378_7$)

Silber

Für die Verbindung Ba_2AgIO_6 galt es neben der Ba-Konzentration auch die des Silbers zu bestimmen. Hierzu wurden 500 mg Substanz mit Eisessig und einer $K_2S_2O_5$ - Lösung (80 ml) erhitzt. Die ausfallenden Salze $BaSO_4$ und AgI ließen sich mit einem OOA1 - Tiegel auffangen, wurden mit 10 ml Äthanol gewaschen und für 2 Stunden bei 250 °C getrocknet. Eine anschließende Wägung ergab das Gewicht von $BaSO_4$ und AgI gemeinsam.

Eine Zugabe von frisch hergestellter, gesättigter KCN - Lösung zu diesem Niederschlag brachte ein Auflösen von AgI zu $[Ag(CN)_2]^-$-Ionen, die sich durch wiederholtes Waschen mit KCN - Lösung ausspülen ließen. Das im Tiegel verbleibende $BaSO_4$ wurde gewaschen, getrocknet und gewogen.

Somit ließ sich der Anteil an AgI aus der Gewichtsdifferenz berechnen und kann zur Ag-Bestimmung, wie auch zur Jodanalyse verwendet werden.

($BaSO_4$: $p_K = 10$; AgI: $p_K = 16$)

($Ba/BaSO_4 = 0,5884_7$; $Ag/AgI = 0,4594_6$; $I/AgI = 0,5405_4$)

Cadmium

Die Cadmium-haltigen Verbindungen sollten maximal 15 mg Cadmium enthalten, und wurden mit 2 ml Eisessig und 30 ml $K_2S_2O_5$ - Lösung aufgelöst, wobei z.T. schwerlösliche Sulfate, wie z.B. $BaSO_4$, ausfielen. Das in Lösung befindliche Cadmium wurde durch Komplexierung in $[CdI_4]^{2-}$ ($p_K = 6,7$) gebunden.

Es empfahl sich, mit Thymolblau als Indikator die Lösung so stark schwefelsauer zu machen, bis ein Farbumschlag von gelb (2,8) nach rötlich (1,2) erfolgte. Danach mußte auf 50 ml verdünnt und erhitzt werden. In diese heiße Lösung wurde 45 Minuten lang langsam H_2S eingeleitet. Es fiel ein roter Niederschlag von CdS aus, der sich eventuell zusammen mit $BaSO_4$ abfiltrieren ließ. Eine Vortrocknung erfolgte mit jeweils 5 ml Äthanol und Äther, wonach die vollständige Trocknung von 8 Stunden bei 110 °C ein wägbares Gemenge aus $BaSO_4/CdS$ bzw. einen reinen CdS - Niederschlag erbrachte.

Löste man nun mit HCl den CdS - Niederschlag auf, reinigte das verbleibende $BaSO_4$ mit verdünnter HCl und Wasser und trocknete es bei 500 °C 4 Stunden lang, so konnte aus dem Gewichtsverlust auf die gewonnen CdS - Menge geschlossen werden.
(CdS: p_K = 27)
(Cd/CdS: theoretisch = $0{,}7781_0$; empirisch = $0{,}7779_2$)

Seltene Erden

Die 10 bis 100 mg SE-enthaltende Verbindung wurde mit etwa 10 ml HCl_c gelöst und so verdünnt, daß eine weniger als 1n-HCl saure Lösung entstand. Diese angesäuerte Lösung der Seltenen Erden wurde zu einer kalten (Eis), konzentrierten Oxalsäurelösung (50 ml) zugeträufelt <154>. Der ausfallende kristalline, wasserhaltige Oxalatniederschlag mußte 24 Stunden ruhen, bevor er mit einem OOA1 - Tiegel abfiltriert wurde, und 2 Stunden bei 110 °C trocknete.
Die so gewonnenen Oxalatniederschläge (p_K ~ 27) selbst eigneten sich nicht zur Analyse, da sie keine stöchiometrischen Mengen an H_2O enthielten <156>. Deshalb wurden sie durch vorsichtiges Erhitzen zersetzt <155>, wobei unter anderem basische Carbonate entstehen. Wenn die Zersetzungstemperatur von 450 °C nicht überschritten wurde, war der Prozeß nach etwa einer Stunde abgeschlossen und das Produkt kam als $SE_2O_2CO_3$ zur Auswaage <157><158>.
($SE/SE_2O_2CO_3$: $0{,}7512_2$ (La) . . $0{,}7704_9$ (Er))

Sollte dagegen zur Kontrolle bis zum SE_2O_3 verglüht werden, so ließ sich das oben gewonnene SE-Carbonat leicht mit 2 ml HCl auflösen, auf 100 ml verdünnen und erneut in Oxalsäure, wie oben beschrieben, ausfällen.
Der so gewonnene Niederschlag ließ sich bei etwa 1000 °C 30 Minuten lang glühen. Die Gewichtskonstanz des so erhaltenen SE_2O_3 ließ sich durch erneutes Glühen bestätigen.
(SE/SE_2O_3: theoretisch = $0{,}8527_4$ (La) . . $0{,}8746_0$ (Er)
empirisch = 0,8442 (La) . . 0,8658 (Er))

Rhenium

Die Analyse des Rheniums geschah mit Hilfe von Nitron nach <160>. Hierzu wurden die Präparate in Eisessig gelöst, verdünnt (etwa 50 ml) und auf 80 °C erwärmt. Nach einem Zusatz von 1 ml 2n-H_2SO_4 fielen die schwerlöslichen Sulfate aus, die sich mit Hilfe eines OOA1-Tiegels abtrennen und zur Analyse verwenden ließen.
Dann wurde mit einer frisch hergestellten Nitronacetat-Lösung (3 g Nitron, 3 ml Eisessig und 100 ml H_2O) im Überschuß gefällt. Die Lösung mußte ferner vier Stunden in Eiswasser gekühlt und mehrfach gerührt werden, um eine vollständige Abscheidung des Nitronperrhenates zu erreichen.

Nach dem Abfiltrieren der eiskalten Lösung in einen OOA1-Filtertiegel, ließ sich der Niederschlag (5 Std. bei 110 °C getrocknet) wiegen.
(Nitronperrhenat/Re: 0,3306)

6. 4. 3 Bestimmung des Reaktionsausmaßes

Da es bei vielen Reaktionen, insbesondere bei Festkörperreaktionen, unmöglich ist, denn Reaktionsverlauf direkt zu beobachten, ist es nötig, diesen Vorgang zu unterbrechen und gegebenenfalls durch röntgenographische Untersuchungen den Fortgang einer solchen Reaktionen zu beobachten.
Bei der Jodatmethode geschah der Abbruch einer Reaktionsperiode immer dann, wenn die sich zersetzende HIO_3 verbraucht war, ohne daß sich die Edukte vollständig zu dem gesuchten Produkt umgesetzt hatten.
Ausgehend von der Annahme, daß ein vollständiger Reaktionsumsatz, welches einem Gesamtumsetzungsgrad von eins (bzw. 100 %) entspricht, läßt sich die erwartete Gewichtszunahme berechnen. Hierbei zersetzen sich die Carbonate zu Oxiden unter einem einmaligen Gewichtsverlust von CO_2. Zusätzlich nimmt die sich bildende Verbindung siebenwertiges Jod auf.
Das bei der Gewichtskontrolle erwartete Gewicht ergibt, verglichen mit dem tatsächlich gefundenen Gewicht, den Reaktionsumsatz pro Reaktionsintervall, wenn als Ausgangsgewicht jeweils das vorher gefundene benutzt wird.
Bezieht sich jede Gewichtskontrolle auf die Gewichtszunahme bezogen auf den erwarteten Endwert, so läßt sich der Gesamtreaktionsumsatz messen. Er muß am Ende einer Reaktion etwa 1 sein.

Zur Kontrolle, daß die Oxide, die sich noch nicht umgesetzt haben, wieder CO_2 aus der Luft aufnehmen und damit die Gewichtbestimmung verfälschen könnten, wurde ein kleiner Versuch gemacht.
Hierzu wurde ein Präparat ($Ba_2Ca_{1/2}\square_{1/2}IO_6$: 0,002 mol) nach der ersten Reaktionsperiode an der Luft stehen gelassen und in definierten Abständen gewogen. Die nun erfolgte Gewichtszunahme stammt von aus der Luft aufgenommenem H_2O bzw. CO_2.
Es zeigt sich aber, wie die Abb.60 zeigt, daß diese Zunahme sehr gering ist, und erst nach etwa einer 3/4 Stunde meßbar wird. Die gefundene Gewichtszunahme scheint auch nach acht Stunden abgeschlossen zu sein.
Somit kann, da die Präparation nach der Jodatmethode im allgemeinen nach einem 8 Minutenzyklus stattfand, die Gewichtkontrolle als gesichert angesehen werden.

Abbildung 60: Gewichtszunahme eines nicht vollständig umgesetzten Produktes an der Luft.

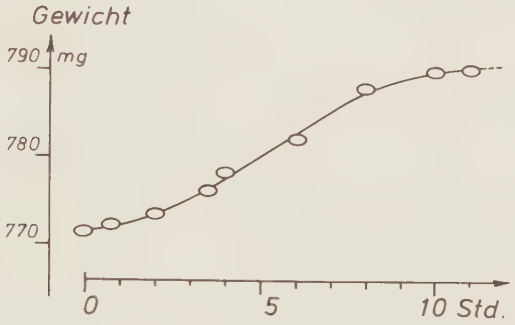
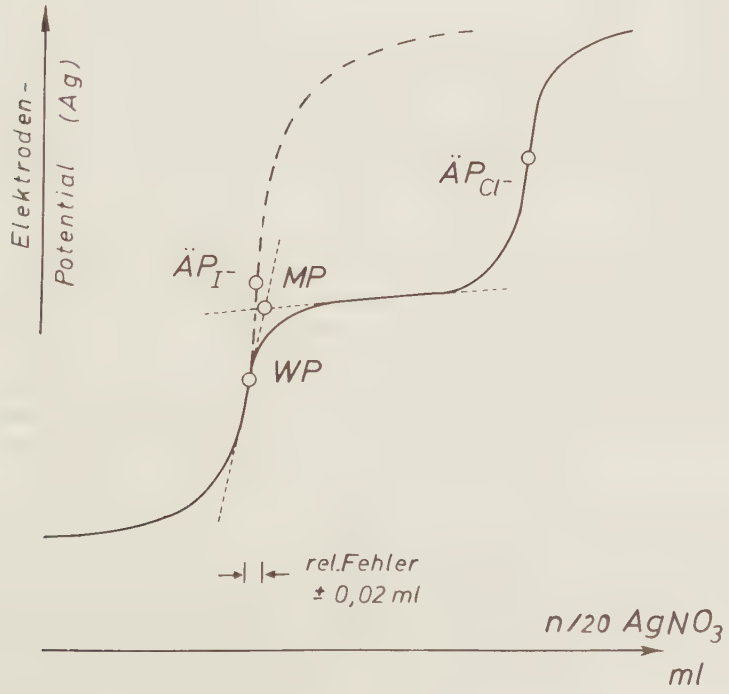


Abbildung 61: Potentialverlauf einer Jodbestimmung



6. 4. 4 Potentiometrische Jodbestimmung

Hierzu wurden 50 bis 200 mg einer Jod(VII)-haltigen Probe in 2 ml HCl_c oder 4 ml Eisessig aufgelöst (bei den $A_4I_2O_9$-Verbindungen durch Zerstoßen von Glaskapillaren unter Wasser, siehe Kapitel 6.4.1). Nach kurzem Erhitzen ließ sich ein leichter Chlorgeruch wahrnehmen. Erfolgte nun die Zugabe von frisch hergestellter, konzentrierter $K_2S_2O_5$-Lösung (10 ml), so zeigte eine kurzzeitige Braunfärbung der Lösung Jod an, welches sofort zu I^- weiter reduziert wurde. Danach mußte die Lösung kurz erhitzt werden, um das noch in Lösung befindliche SO_2 auszutreiben. Ein etwaiger Niederschlag von $BaSO_4$ ließ sich abfiltrieren und zur Analyse verwenden. Nach dem Abkühlen (Eis) auf 25 °C mußte sich sofort die potentiometrische Analyse anschließen.
Mit Hilfe von Silberelektroden können alle Fällungsanalysen indiziert werden, welche unter Beteiligung von Ag^+-Ionen verlaufen, wie z.B. von Cl^-- und I^--Ionen. Sofern sich die Löslichkeitsprodukte der gefällten Silbersalze ($p_{K\text{-}AgI}$=16; $p_{K\text{-}AgCl}$=9,96) genügend unterscheiden, sind auch, wie im vorliegenden Falle, Simultanbestimmungen möglich.
Als Indikator diente eine kombinierte Silber-Elektrode EA 246 in Verbindung mit einem Potentiograph E 436 der Firma Metrom-Herisau. Als Titrationsflüßigkeit wurde eine (n/20)-$AgNO_3$ - Lösung verwendet. Der potentialbestimmende Vorgang ist:

$$Ag^+ + Hal^- \longrightarrow AgHal \downarrow$$

Da die Potentialsprünge von den p_K-Werten abhängen, ließ sich bei der Titration naturgemäß zuerst das schwerer lösliche, hier interessierende AgI ausfällen. Es war wichtig, nicht zu schnell zu titrieren, da sonst die zögernde Potentialeinstellung am Äquivalenzpunkt übergangen wurde. Verwendet wurden eine Tropfgeschwindigkeit "2,0" und eine Potentialverstärkung von "500 mV".
In der Abb.61 ist eine solche charakteristische Titrationskurve dargestellt. Deutlich ist, daß der Endpunkt der Jodidfällung ($ÄP_I$) nur praktisch, nicht aber theoretisch <159><161> mit dem Wendepunkt WP zusammenfällt. Je steiler also der Potentialsprung war, um so genauer und richtiger wurde die Endpunktsermittlung.
Bei den Analysen zeigte sich dann, daß $ÄP_I$, WP und der interpolierte Meßpunkt MP eine Abweichung von $\pm$ 0,02 ml der verwendeten (n/20)-$AgNO_3$ - Lösung ergaben. ($I/AgNO_3$: $6{,}3445_3$)

6. 4. 5 Bestimmung des Oxydationsgrades

Eine Probe, die maximal 40 mg Jod enthielt, wurde in etwa 50 ml Wasser aufgeschwemmt und mit 5 - 10 ml einer (n/10)-KI - Lösung versetzt. Nach Zugabe von zwei Tropfen Eisessig erfolgte eine Jodausfällung. Da die Jodlösung außer Jod auch Jodid enthielt, erschien die Farbe des braun gefärbten I_3^-, welches noch bei starker Verdünnung gelb gefärbt war.

$$< I^{x+} > + x\, I^- \longrightarrow (x+1)\, I^0$$

Das so ausgeschiedene Jod konnte nun titrimetrisch bestimmt werden. Zur Ermittlung wurde mit einer Natrium-Thiosulfat-Lösung <161> reduziert, deren Faktor f sich durch Vorversuche über den Oxydationsgrad '5' von KIO_3 bestimmen ließ.

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

Quantitativ war dieser Vorgang nur in neutraler bzw. schwach saurer Lösung durchzuführen. Im alkalischen würde ein Teil des Thiosulfates zu Sulfat oxydiert, da alkalische Jodlösungen ein höheres Oxydationspotential durch die Bildung von unterjodiger Säure HIO besitzen. Im gleichen Sinne störend wirkten auch Salze, die durch Hydrolyse alkalisch reagierten. Deshalb wurde vor jedem Titrieren die Lösung auf 100 ml verdünnt und etwa 1 g $NaHCO_3$ hinzugegeben.

Der Umschlagpunkt einer solchen Titration ließ sich mit Hilfe der "Dead Stop" - Methode sehr genau bestimmen. Hierzu wurde eine Doppel-Platin-Elektrode EA 240 in Verbindung mit dem Potentiograph E 436 der Firma Metrohm-Herisau verwendet. Einer Meßkette wird ein kleiner, konstanter Gleichstrom aufgeprägt und der Polarisationseffekt durch Messung der auftretenden Gleichspannung ("I_{pol}") verfolgt.

Diese Methode hatte den Vorteil einer scharfen Endpunktanzeige mit nur einem Fehler von $\pm$ 0,3 %, war jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß sie sehr langsam vonstatten ging.

Deshalb erwies es sich als günstiger, die Titrationsflüssigkeit mit einem Dosimat der Firma Metrohm-Herisau zur Jodlösung hinzuzugeben. Als Indikator wirkte das braune I_3^- bzw. eine blaue Adsorptionsverbindung <162> von Stärke und Jod. Diese Titration lieferte bei einer Dosisgröße von 0,01 ml Titrationslösung recht gute Ergebnisse, die sich durch mehrmaliges Wiederholen verbessern ließen.

Nach einer solchen Titration bestimmt sich der Oxydationsgrad x des Jodes zu:

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(\frac{MG \cdot VB \cdot f}{EW} - 1 \right)$$

mit

MG : Molekulargewicht der untersuchten Substanz
EW : Einwaage in mg
VB : Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ - Lösung in ml
f : Normalitätsfaktor; etwa n/10

Da exakte Stöchiometrien für entsprechende Vorversuche aus Kapitel 2.1 bis 2.4 noch unbekannt waren, war es zeitweise wichtig, wenigstens die Oxydationsstufe des Jodes in den dort erhaltenen Produkten zu kennen. Daher war es nötig sowohl den Oxydationsgrad, wie auch die Menge an höherwertigem Jod simultan zu ermitteln.

Hierzu wurde, wie oben beschrieben, (M_1) mg Jod-enthaltende Substanz mit einer definierten Menge an Kalium-Jodid versetzt, in H_2O gelöst und durch Zugabe von 2 Tropfen Eisessig zu I_2 reduziert; (KI enhält $M_2 = 0{,}76447_2 \cdot EW$ in mg Jod).
Mit Hilfe einer Thiosulfat-Lösung ließ sich das Jod weiter zu I^- reduzieren, wobei der Verbrauch (VB) an Titrationsflüssigkeit einer Jodmenge von (M_4) mg entspricht; ($M_4 = 126{,}91 \cdot f \cdot VB$).
In der so erhaltenen Lösung konnte dann analog Kapitel 6.4.4 mit einer Silber-Elektrode potentiometrisch die Gesamtmenge M_3 an Jod ermittelt werden. Da die Jodmenge M_2 an zugesetztem KI bekannt war, läßt sich die Menge $M_1 = M_3 - M_2$ an höherwertigem Jod in der untersuchten Substanz berechnen, und somit dessen Oxydationsgrad bestimmen:

aus $< I^{x+} > + x\ I^- \longrightarrow (x+1)\ I^0$ folgt $M_4 = (x+1) \cdot M_1$

oder

$$\boxed{\text{Oxydationgrad } x = (M_4 / M_1) - 1}$$

6. 4. 6 Dichtebestimmung

Die Dichte einer Verbindung ließ sich pyknometrisch bei 22,2 °C bestimmen, wobei die Temperaturkonstanz von einem Thermostaten überwacht wurde. Als Benetzungsflüßigkeit diente n-Octan. Folgende Meßgrößen wurden benötigt:

$m_{subst.}$	= eingewogene Substanzmenge in g
$m_{ges.}$	= Gewicht von Substanz und Octan in g
$V_{ges.}$	= Volumen von Substanz und Octan in cm^3
ρ_{octan}	= Dichte des verwendeten Octans

Nach folgenden Formeln ließen sich dann die experimentelle Dichte und die röntgenographische Dichte ermitteln:

$$\rho_{exp.} = \frac{m_{subst.}}{V_{ges.} - \frac{m_{ges.} - m_{subst.}}{\rho_{octan}}} \quad g/cm^3$$

$$\rho_{röntg.} = (n \cdot MG) / (V \cdot N_L) \quad g/cm^3$$

MG : Molekulargewicht der untersuchten Substanz
N_L : Loschmidtsche Zahl; $6{,}02252 \cdot 10^{23}\ Mol^{-1}$
n : Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V : Volumen der Elementarzelle

kubische :	$V = a^3$
rhombische :	$V = a \cdot b \cdot c$
monokline :	$V = a \cdot b \cdot c \sin \sphericalangle(a,c)$
hexagonale :	$V = \sqrt{3}/2\ a^2 . c$

6. 5 IR- und FIR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahmen von IR-Spektren der Verbindungen erfolgte nach der KBr-Technik mit einem Spektrographen IR 20 A der Firma Beckman. Übersichtsspektren von 4000 bis 250 cm^{-1} wurden mit einer Registriergeschwindigkeit von 1200 cm^{-1}/min aufgenommen und dienten zur Reinheitskontrolle der Präparate. Der besonders interessierende Teil des Spektrums (unterhalb von 1000 cm^{-1}) wurde langsamer mit 120 cm^{-1}/min abgetastet.
Zur Bereitung der KBr-Tabletten mußten 5 bis 10 mg Substanz mit etwa 250 mg KBr innig vermischt werden und unter einem Druck von 8000 kp/cm^2 zu einer Tablette verpreßt werden. Bei hygroskopischen Substanzen geschah dies entweder unter N_2-Atmosphäre oder bei einer Umgebungstemperatur von über 100 °C.
Die FIR-Spektren wurden mit den Fourier - Spektralphotometer IFS 114c der Firma Brucker im Bereich von 600 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Die Probenaufbereitung erfolgte, indem die Substanzen mit Polyäthylenpulver zu Tabletten gepreßt wurden, wobei auch hier bei hygroskopischen Verbindungen unter N_2 - Gas gearbeitet wurde.
Zur besseren Übersicht sind die IR- und FIR-Spektren gemeinsam gezeichnet. Dazu wurde der Bereich der FIR-Spektren von 50 bis 400 cm^{-1} in die IR-Spektren übertragen, wobei im Überschneidungsbereich eine Angleichung an die IR-Spektren vorgenommen werden mußte.

6. 6 Ramanspektroskopische Messungen

Die Präparate wurden in Glaskapillaren mit dem Gerät PH1 der Firma Coderg gemessen. Zur Aufnahme von Ramanspektren von 1000 cm^{-1} bis etwa 300 cm^{-1} konnte entweder mit einer roten Linie (λ = 647,1 nm) eines Krypton-Lasers, oder mit einer grünen Linie (λ = 514,5 nm) eines Argon-Lasers angeregt werden, wobei sich die Bandenlagen des Spektrum nicht beeinflussen ließen. Die Leistungswerte der Laser lagen zwischen 400 und 600 mW, und die Photomultiplierspannung des Detektors zwischen 900 und 1400 V.
Sollten Spektren von 300 cm^{-1} an abwärts aufgenommen werden, mußte die grüne Argonlinie (19440 cm^{-1}) bei einem Leistungswert von 300 mW verwendet werden. Es war ebenfalls nötig, die Detektorspannung unter Umständen bis 380 V abzusenken. Es ließen sich dann Spektren bis zu 50 cm^{-1} aufnehmen.

6. 7 Reflexionsspektroskopische Messungen

Die Aufzeichnung von diffusen Reflexionspektren wurde für den Spektralbereich von 4000 bis 30770 cm^{-1} mit einem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 mit dem Reflexionsansatz ZR 21 als Funktion der Wellenlänge kontinuierlich aufgenommen.
Im langwelligen Gebiet (< 16000 cm^{-1}) diente sublimierter Schwefel, im kurzwelligen Bereich $BaSO_4$ als Vergleichsstandard. Die Einstrahlung erfolgte polychromatisch und diffus. Die Meßgeometrie war $_dR_8$ <165>.

Für einzelne Messungen ließ sich der erfaßte Spektralbereich mit dem herkömmlichen Zeiss-Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Remissionszusatz RA 2 bis auf 48000 cm^{-1} erweitern. Der Absorptionsverlauf im Bereich von 14000 bis 48000 cm^{-1} wurde als Funktion der Wellenlänge in Schritten von 1500 cm^{-1} aufgenommen, wobei die Absorption in Prozent angegeben wurde.
Als Standard diente ebenfalls $BaSO_4$. Die Meßgeometrie war $_{45}R_0$.

7 Anhang mit Rechenprogrammen

7. 1 Berechnung des R' - Wertes

a.) Rechenablauf an der TR440 der Universität Tübingen

```
$ LFD.,TAG1.TAAACALC,RAM-G,U1000,U1320
$ LFD.,TAG1.TAAAERG,RAM-G,U1000,U1320
$ BIBAN.,CARALA,LFD
$ TZL.,N.=TAAAERG,Z.=1-99999        $ RESERVIERE,TAAAERG,2000
$ DATEI,CAWITT,RAM-G,U1000,U1320    $ DATEI,CAWIRR,RAM-G,U100,U100W
$ DATEI,CAWIBB,RAM-G,U200,U800
$ STARTE,LAZYPU,-STD-,DATEI=5-CAWIWOLF'6-CAWITT'11-CAWIRR'12-CAWIBB
$ STARTE,PULVER,-STD-,DATEI=6-TAAAERG'11-CAWIRR
$ LOESCHE,,CAWITT      $ LOESCHE,,CAWIRR    $ LOESCHE,,CAWBB
$ DRUCKE,DR(1,3)-DC1,TAAAERG
$ TZL.,N.=TAAACALC,Z.=1-99999       $ TZL.,N.=CAWIERG,Z.=1-99999
$ TZL.,NA.=TAAAERG,ZE.=190-192'195-211
$ TKOP.,NA.=TAAAERG,ZE.=130-194,ZI.=TAAACALC
$ UEB.,CAWIHEX          $ MO.        $ LFAN.,ZRLDDV.GED
$ GED.GED               $ BIBL       $ DRP.,EIN
$ STARTE,DATEI=11-CAWIBEO'10-TAAACALC,DU.=F-ALLES
$ TXTKOP.,-STD-,CAWIERG,LOESCHEN=-STD-  $ DRP.,AUS  $ DRP.,LOESCHE
$ DRUCKE,DR(1,3)-DC1,CAWIERG
```

b.) Datei CAWIWOLF zur Erfassung der Atomlagen

```
 5=TITLE    PB2 SC SB 06 - IDEALE BESETZUNG (KUB)
10=CONDIT     CU          0.0  48.0
15=CELL            8.1020
20=SPCGRP F M 3 M
25=ATOM    PB   1 0.2500  0.2500  0.2500   0.0  1.000   //  A-ION
30=ATOM    SC   1 0.5     0.5     0.5      0.0  1.000   // B-PLATZ
40=ATOM    SB   1 0.0000  0.0000  0.0000   0.0  1.000   //  M-ION
45=ATOM    O    1 0.2500  0.0000  0.0000   0.0  1.000
50=END
55=FINISH
```

c.) Datei CAWIBEO enthält die beobachteten I_o

5=	1	1	1	10	0.0115
10=	2	0	0	20	0.0395
15=	2	2	0	30	0.2521
20=	3	1	1	40	0.0085
25=	2	2	2	50	0.0339
30=	4	0	0	60	0.0805
35=	3	3	1	70	0.0043
40=	4	2	0	80	0.0173
50=	4	2	2	90	0.0947
55=	5	1	1	100	0.0048
60=	3	3	3	100	
65=	4	4	0	110	0.0538
70=	5	3	1	120	0.0000
75=	4	4	2	130	0.0115
80=	6	0	0	130	
85=	6	2	0	140	0.0406
90=	5	3	3	150	0.0000
95=	6	2	2	160	0.0117
100=	4	4	4	170	0.0147
105=	5	5	1	180	0.0000
110=	7	1	1	180	
115=	6	4	0	190	0.0040
120=	6	4	2	200	0.0648

d.) Datei CAWIERG mit Ergebnissen (Pb_2ScSbO_6)

(2*THETA)	H	K	L	F * FO	FC	| F*FO-FC |
18.97	1	1	1	44.7	46.7	2.1
21.94	2	0	0	153.5	137.7	15.8
31.22	2	2	0	979.6	1000.0	20.4
36.79	3	1	1	33.0	37.6	5.4
38.49	2	2	2	131.7	142.4	10.7
44.74	4	0	0	312.8	288.7	24.1
49.01	3	3	1	16.7	12.6	4.1
50.37	4	2	0	67.2	74.5	7.3
55.57	4	2	2	368.0	403.8	35.8
59.26	5	1	1	18.7	7.3	-
59.26	3	3	3	+	2.4	9.0
65.13	4	4	0	209.0	179.2	29.8
68.51	5	3	1	0.0	9.6	9.6
69.63	4	4	2	44.7	31.3	-
69.63	6	0	0	+	7.8	5.6
73.99	6	2	0	157.8	175.5	17.7
77.21	5	3	3	0.0	3.5	3.5
78.27	6	2	2	45.5	48.8	3.3
82.48	4	4	4	57.1	60.9	3.8
85.61	5	5	1	0.0	2.8	-
85.61	7	1	1	+	2.8	5.6
86.65	6	4	0	15.5	19.1	3.6
90.80	6	4	2	251.8	222.2	29.6

SFO = 0.7482
SFC = 2907.3

F = 3885.7 SDEL= 246.8

ERGEBNIS: ==========
(R) - WERT = 8.489 %
==========

e.) Datei CAWIHEX mit FOTRAN-IV - Programm

```
  5=C
 10=C            Zuverläßigkeitsfaktor R   (W.-R. Cyris 10.8.1979)
 15=C
 20=       DIMENSION HO(300),KO(300),LO(300), KZAHL(300),FO(300),
 25=      1HC(300),KC(300),LC(300),FC(300),DELTA(300),THETA2(300),
 30=      2AC(300),AO(300),YO(300),YC(300)
 40=       INTEGER HO, HC
 45=C      ------------------------------------------------------
 50=C            Einlesen von FO, des (h,k,l)-Tripels, sowie
 55=C            einer Kennzahl
 60=C      ------------------------------------------------------
 65=       DO 1 I=1,300
 70=       READ(11,1001) HO(I),KO(I),LO(I),KZAHL(I),FO(I)
 75=       IF ( KZAHL(I) + FO(I).EQ.0) GOTO 16
 80=C      ------------------------------------------------------
 85=C            Einlesen von FC, des (h,k,l)-Tripels, sowie
 90=C            der 2-Theta-Werte (Winkel)
 95=C      ------------------------------------------------------
100=     6  READ(10,1000) HC(I),KC(I),LC(I),THETA2(I),FC(I)
105=        GOTO 1
110=    16  FC(I) = 0.0000
115=        PRINT 2003
120=        GOTO 8
125=     1  CONTINUE
130=C      ------------------------------------------------------
135=C            Grenzen von K und M, Definition der SFC (calc.),
140=C            SFO (observ.) und SDEL (Differenz)
145=C      ------------------------------------------------------
150=     8  KK =  I - 1
155=        KM = KK + 1
160=        SFC = SFO = SDEL = 0.0000
170=C      ------------------------------------------------------
175=C            Bildung der Gesamtsummen FC bzw. FO (in Gramm),
180=C            sowie den Normierungsfaktor F
185=C      ------------------------------------------------------
190=        DO 2 K=1,KK
195=        SFO = SFO +ABS(FO(K))
200=        IF(FC(K).GT.0.5) GOTO 4
205=        FC(K) = 0.0000
210=     4  SFC = SFC + ABS(FC(K))
220=     2  CONTINUE
225=        F = SFC/SFO
230=C      ------------------------------------------------------
235=C            Aufbau von Reflexgruppen durch die Kennzahl
240=C      ------------------------------------------------------
245=        DO 5 M,2,KM
250=        AO(M-1) = ABS( F * FO(M-1) )
255=        AC(M-1) = ABS( FC(M-1) )
260=        YO(M-1) = F * FO(M-1)
265=        YC(M-1) = FC(M-1)
270=C      ------------------------------------------------------
275=        IF(KZAHL(M).NE.KZAHL(M-1))   GOTO 41
280=    44  IF(KZAHL(M-2).NE.KZAHL(M-1)) GOTO 42
285=    43  YO(M-1) = YO(M-1) + YO(M-2)
290=        YC(M-1) = YC(M-1) + YC(M-2)
295=        PRINT 2001,THETA2(M-1),HC(M-1),KC(M-1),LC(M-1),AC(M-1)
300=        GOTO 5
```

```
305=    42  PRINT 2002,THETA2(M-1),HC(M-1),KC(M-1),LC(M-1),AO(M-1),AC(M-1)
310=        GOTO 5
315=    41  IF (M.EQ.2) GOTO 30
320=        IF (KZAHL(M-2).NE.KZAHL(M-1)) GOTO 30
325=    34  YO(M-1) = YO(M-1) + YO(M-2)
330=        YC(M-1) = YC(M-1) + YC(M-2)
335=        DELTA(M-1) = ABS( YO(M-1) - YC(M-1) )
340=        SDEL = SDEL + DELTA(M-1)
345=        PRINT 2005,THETA2(M-1),HC(M-1),KC(M-1),LC(M-1),AC(M-1),DELTA(M-1)
350=        SUMME = SDEL
355=        GOTO 5
360=    30  DELTA(M-1) = ABS( YO(M-1) - YC(M-1) )
365=        SDEL = SDEL + DELTA(M-1)
370=        PRINT 2004,THETA2(M-1),HC(M-1),KC(M-1),LC(M-1),AO(M-1),
375=       1AC(M-1),DELTA(M-1)
380=        SUMME = SDEL
385=     5  CONTINUE
390=C       ------------------------------------------------------
395=C             Berechnung des R - Wertes
400=C       ------------------------------------------------------
405=C
410=        R = (SUMME/SFC) * 100.0
415=C
420=C       ------------------------------------------------------
440=C             Ausdruck von Normierungsfaktor, Gesamtsummen
445=C             Differenzbetragssumme SDEL, des R-Wertes in %
450=C       ------------------------------------------------------
460=        PRINT 2000,SFO,SFC,F,SDEL
465=        PRINT 2009,R
470=        STOP
475=C
490=C       ------------------------------------------------------
495=C             Formate zum Einlesen von FC und FO
500=C       ------------------------------------------------------
505= 1000   FORMAT(3I3,8X,F6.2,36X,F10.1)
510=C             (3I3,8X,F4.1,23X,F7.1)
540= 1001   FORMAT(3I3,I4,F7.4)
545=C
550=C       ------------------------------------------------------
555=C             Ergebnisse ausdrucken
560=C       ------------------------------------------------------
565= 2000   FORMAT(1HO,19X, ' SFO = ' ,F6.4,/,20X, ' SFC = ' ,
570=       1F7.1,/,19X, ' ---------------- ',/,22X, ' F = ',
575=       2F7.1,6X, ' SDEL= ',F6.1,//,4X,
580=       3' ERGEBNIS: ======================== ')
590= 2001   FORMAT(1HO,F10.2,3I3,7X, ' + ' ,F10.1, 7X, ' - ')
600= 2004   FORMAT(1HO,F10.2,3I3,3(F10.1))
610= 2002   FORMAT(1HO,F10.2,3I3,2(F10.1),7X, ' - ')
625= 2003   FORMAT(1H1, ' (2*THETA)' ,2X,'H',2X,'K',2X,'L',3X,
630=       1 ' F * FO ',5X,' FC ',2X,'| F*FO-FC | ',/)
640= 2005   FORMAT(1HO,F10.2,3I3,7X, ' + ' ,2(F10.1))
650= 2009   FORMAT(1HO,15X, ' (R) - WERT = ',F6.3,' % ',/,15X,
655=       1 '======================')
660=C
665=        END
```

7. 2 Berechnung der Kraftkonstanten

a.) Rechenablauf an der TR440 der Universität Tübingen

```
$ TZL.,N.=CAWIERG,Z.=1-99999        $ RESERVIERE,CAWIERG,2000
$ UEB.,CAWIHEX          $ MO.       $ LFAN.,ZRLDDV.GED
$ GED.GED               $ BIBL      $ DRP.,EIN
$ STARTE,DATEI=8-CAWICALC,DU.=F-ALLES
$ TXTKOP.,-STD-,CAWIERG,LOESCHEN=-STD-  $ DRP.,AUS  $ DRP.,LOESCHE
$ DRUCKE,DR(1,3)-DC1,CAWIERG
```

b.) Datei CAWICALC mit benötigten Daten

```
  5=    KUBISCH:  BA2 LI I06      695 595 660 430 435    .J
 10=     <36>  LI5 I06            703 649 691 489 488    .J
 15=    1. BA2 SR1/2  1/2 I06     740 640 685 420 430    .J
 20=    2.                        700 640 685 420 430    .J
 25=      <9>     BA2 NA RE06     825 600 650 330 445    .RE
 30=    EGO:      PB2 CA TE06     755 590 665 400 370    .TE
 35=       1.MW  LA2 MG SN06      675 537 590 415 427    .SN
 40=       2.                    675 584 590 415 427    .SN
 45=       3.   <107>            675 490 590 415 427    .SN
 50=                                   etc.          etc.
 55=
```

d.) Datei CAWIHEX mit FOTRAN-IV - Programm (Kraftkonstanten etc.)

```
  20=       DIMENSION UE1(50),UE2(50),UE3(50),UE4(50),UE5(50),UE6(50),
  25=      1DLM0(50),DL030(50),DL050(50),DLM0XY(50),DL030X(50),
  30=      2DL030Y(50),DL50XY(50),ION(50),ITE0(50),ITE1(50),ITE2(50),
  35=      3ITE3(50),ITE4(50),ITE5(50),ITE6(50)
  40=       DATA IRE,IJ,IW,ITE,ISN,ISB/'RE','J','W','TE','SN','SB'/
  45=       REAL L1,L2,L3,L4,L5,L6,L7,LAMDA3,LAMDA4,NX,NY,L33,L44,L43,
  50=      1     LM0,L030,L050,LM0XY,L030X,L030Y,L050XY
  55=       INTEGER FLAG
  60=       PRINT 260; PRINT 240
  65=       DO 200 K=1,50
  70=       READ (8,250) ITE0(K),ITE1(K),ITE2(K),ITE3(K),ITE4(K),ITE5(K),
  75=      1          ITE6(K),UE1(K),UE2(K),UE3(K),UE4(K),UE5(K),ION(K)
  80=       IF (UE1(K).EQ.0) GOTO 70
  85=   200 CONTINUE
  90=       DO 100 I=1,50
 100=       R14 = UE1(I)
 105=       IF (R14.EQ.0) GOTO 90
 110=      R15=UE2(I); R16=UE3(I); R17=UE4(I); RR18=UE5(I)
 115=      ITI=IT(I);  R12=0.062504; C=5.89146E-07; A = 1.0
 120=C     ------------------------------------------------------------
 125=C     M0 (=R13): Sn(2.00)/Re(1.93)/W,Sb(1,91)/Te(1.90)/J(1.85)
 130=C     Elemente          Sn   Sb   Te   J   /  W    Re    0
 135=C     Ord.Zahl (= ZX)   50   51   52   53     74   75    8  (= ZY)
 140=C     H.Q.Zahl (= NX)    5    5    5    5      6    6    2  (= NY)
 145=C     Ionen-R. (=RX1) 0.69 0.60 0.56 0.53   0.60 0.53  1.4 (=RY1)
 150=C        x: 0=0.062504; Re=1/186.2;  W=1/183.85     (=R11)
 155=C           J=1/126.91; Te=1/127.6; Sb=1/127.75; Sn=1/118.69
 160=C     ------------------------------------------------------------
 165=      IF(IMI.EQ.IRE) GOTO 1; IF(IMI.EQ.IJ)  GOTO 2
 170=      IF(IMI.EQ.ISN) GOTO 3; IF(IMI.EQ.ITE) GOTO 4
```

```
175=        IF(IMI.EQ.ISB) GOTO 5; IF(IMI.EQ.IW)  GOTO 6
180=        IR14=R14; IR15=R15; IR16=R16; IR17=R17; IR18=R18
185=        PRINT 280,ITE0(I),ITE1(I),ITE2(I),ITE3(I),ITE4(I),ITE5(I),
190=       1          ITE6(I),IR14,IR15,IR16,IR17,IR18
200=        GOTO 100
205=      1 R13=1.93; ZX=75.0; NX=6.0; RX1=0.53; R11=1/186.2; DELTA=0.0
210=        GOTO 9
215=      2 R13=1.85; ZX=53.0; NX=5.0; RX1=0.53; R11=1/126.9; DELTA=0.15
220=        GOTO 9
225=      3 R13=2.00; ZX=50.0; NX=5.0; RX1=0.69; R11=1/118.7; DELTA=0.15
230=        GOTO 9
235=      4 R13=1.90; ZX=52.0; NX=5.0; RX1=0.56; R11=1/127.6; DELTA=0.15
240=        GOTO 9
245=      5 R13=1.91; ZX=51.0; NX=5.0; RX1=0.60; R11=1/121.7; DELTA=0.15
250=        GOTO 9
255=      6 R13=1.91; ZX=74.0; NX=6.0; RX1=0.60; R11=1/183.9; DELTA=0.0
260=        GOTO 9
265=C       ------------------------------------------------------------
270=C             Kraftkonstanten, Entkopplungslösungen
275=C       ------------------------------------------------------------
280=      9 S8 = C * (R14**2)/R12;  F11 = S8;  G11 = R12;  G22 = R12
285=        S3 = (2*R11) + R12; S1 = C * (R16**2);         G33 = S3
290=        LAMDA3 = S1;      F33EN = S1/S3
300=C       ------------------------------------------------------------
305=C             Berechnung der ν2, falls nötig
310=C       ------------------------------------------------------------
320=        IF (R15.NE.0) GOTO 15
325=        R15 = SQRT((F33EN*R12)/C)
330=     15 S9 = C * (R15**2)/R12;  F22 = S9;
335=        S4 = 2 * (4*R11 + R12)/(R13**2);  G44 = S4;  S2 = C*(R17**2)
340=        LAMDA4 = S2;    F44EN = S2/S4;     S5 = (4*R11)/R13
345=        G55 = (4*R12)/(R13**2); G34 = (-1)*S5
350=        G66 = (2*R12)/(R13**2); F55 = C * (R18**2)*(R13**2)/(4*R12)
355=C       ------------------------------------------------------------
360=C             Kraftkonst.-Ber.: Methode der nächsten Lösung
365=C             A.Fadini, Z.F.Naturforschg.21A,426 (1966)
370=C       ------------------------------------------------------------
375=        S6  = S7 = S8 = S9 = 0.0000;     S10 = 0.01
380=        IF (S6.NE.0) GOTO 10
385=        S6  = S1/S3;     S7 = S2/S4;        S8 = 0.0
390=     10 S14 = S3*S4;   S15 = S14-(S5**2);
395=        S12 = (-1)*(S1+S2);  S13 = S1*S2; S11 = S13/S15
400=        FLAG=1;  T00=S12*S5; TST = S1-S2
405=     20 S18 = (T00 + (A*SQRT(S14) * TST))/(2*S15)
410=        IF (FLAG.EQ.0) GOTO 30
420=        S19 = S18;   F34U = S19; FLAG = 0;   A = (-1)*A
425=        GOTO 20
430=     30 S18 = S18;   F340 = S18;  S00 = 1.0
435=        IF (S5.LT.0) GOTO 100
440=        S10 = -0.01; FLAG = 3;    S12 = S10;   S15 = S9
445=     40 L1  = (S15**2)+S11;         L2 = 4 * S3 * S4 * L1
450=        S18 = (2*S15*S5) - (S1+S2)
455=        XL3 = ((S18**2) - L2)**2;  L3 = SQRT(XL3)
460=        S19 = 0.5 * S00 * SQRT(L3)
465=        S18 = (-0.5) * S18;   S17 = S18+S19;   S16 = S18-S19
470=        S19 = S16/S4;         S18 = S17/S3
475=        F22M = S19
480=        F11P = S18
485=        L4  = S7-S19;   L5 = S8+S15;   L6 = (S18-S6)**2
490=        S14 = (L6**2)+(L5**2)+(L6**2); QU = S14
```

```
495=       S15 = S15 + S12
500=       IF (FLAG.EQ.4) GOTO 50
505=       FLAG = 4
510=    60 S13 = S14;      GOTO 40
520=    50 L7  = S13 - S14
525=       IF (L7.GT.0)   GOTO 60
530=       S15 = S15 - (2*S12);     F34N = S15
535=       F34 = (-1)*F34N;         F33  = S18;      F44 = S19
540=C      ------------------------------------------------------------
545=C            Valenzkraftkonstanten, Kopplungsglieder
550=C      ------------------------------------------------------------
555=       FMO = (F11 + (3*F33) + (2*F22))/6
560=       FMOMO = (F11 - F22)/6
565=       FSTRI =  FMO - F33
570=C      ------------------------------------------------------------
575=C      ν6-Abschätzung  A.Fadini, Spectr.chim.Acta 34A,853 (1978)
580=C      ------------------------------------------------------------
585=   210 S59 = R13**2;     S58 = F44 + F55;    S57 = R12/S59
590=       S56 = 0.4 * S57 * S58/C;    S55 = 2 * F44 *S57/C
595=       S54 = (R18**2) - S55 + S56
600=       S53 = G66 * C * S54;         R19 = SQRT(S54);
605=       UE6(I) = R19;                F66 = S53
615=C      ------------------------------------------------------------
620=C      Bindungsgrad ,MO-SBJ  A.Fadini,Z.Anorg.Allg.Chem.436,210(1977)
625=C      ------------------------------------------------------------
630=   220 NY = 2.0;  ZY = 8.0; RY1 = 1.40;  EN = (NX*NY)**3
635=       RXY1 = RX1 + RY1
640=       FMO1 = (7.2 * ZX * ZY)/EN;          BR = FMO/FMO1
645=       SIBN = (0.57*BR) + (0.43*SQRT(BR))
650=       ANF = 0.0;       XHI = 1.0/3.0;     WU = FMO**XHI
655=    35 RXYN = (4.194/WU) + (1.477 * ALOG10(SIBN)) - 1.068 + DELTA
660=       SIBN = (FMO * RXYN)/(FMO1 * RXY1)
670=       SCHRANKE = ABS(RXYN-ANF)
675=       IF (SCHRANKE.LE.0.0001) GOTO 37
680=       ANF = RXYN;              GOTO 35
685=    37 SBJ = RXYN
690=       BDN = SIBN
695=C      ------------------------------------------------------------
700=C      Mittl.Schwingungsampl. A.Fadini,Spectr.Chim.Acta36A,193(1980)
705=C      ------------------------------------------------------------
710=    25 X34  = ((G33*F33)+(G34*F34)-LAMDA3)/((G33*F34)+(G34*F44))
715=       X43  = ((G44*F44)+(G34*F34)-LAMDA4)/((G34*F33)+(G44*F34))
720=       X34Q = X34**2;       X43Q = X43**2
725=       P = (G33-(G44*X34Q))/(1-X34Q*X43Q);        L33 = SQRT(P)
730=       Q = (G44-(G33*X43Q))/(1-X34Q*X43Q);        L44 = SQRT(Q)
735=       L34 = X34 * SQRT(Q);  L43 = X43 * SQRT(P)
740=C      ------------------------------------------------------------
745=       D1 = R14*TANH(0.719399*R14/300);  D1 = 16.85748/D1
750=       D2 = R15*TANH(0.719399*R15/300);  D2 = 16.85748/D2
755=       D3 = R16*TANH(0.719399*R16/300);  D3 = 16.85748/D3
760=       D4 = R17*TANH(0.719399*R17/300);  D4 = 16.85748/D4
765=       D5 = R18*TANH(0.719399*R18/300);  D5 = 16.85748/D5
770=       D6 = R19*TANH(0.719399*R19/300);  D6 = 16.85748/D6
775=C      ------------------------------------------------------------
780=       SIG11 = D1 * G11;     SIG22 = D2*G22
785=       SIG33 = (D3*(L33**2)) + (D4*(L34**2))
790=       SIG34 = (D3*L33*L43)  + (D4*L44*L34)
795=       SIG44 = (D3*(L43**2)) + (D4*(L44**2))
800=       SIG55 = D5 * G55;     SIG66 = D6 * G66
810=       LMO   = SQRT((SIG11/6)+(SIG22/3)+(SIG33/2))
```

```
      L030  = SQRT((SIG11/3)+(SIG22/6)+(SIG33/2)-(SIG34/2)+
     1            (SIG44/8)+(SIG55/8)+(SIG66/8))
      L050  = SQRT((2*SIG11/3)+(4*SIG22/3))
      LMOXY = SQRT((SIG44/8)+(SIG55/16)+(SIG66/8))
      L030X = SQRT((SIG22/2)+(SIG33/2)-(SIG34/2)+(SIG44/8)+
     1            (SIG66/8))
      L030Y = SQRT((SIG55/8)+(SIG66/2))
      L050XY= 0.5 * SQRT(SIG55)
      DLMO(I)  = LMO;     DL050(I)  = L050
      DLMOXY(I)= LMOXY;   DL050XY(I)= L050XY
      DL030(I) = L030;    DL030X    = L030X;   DL030Y = L030Y
      IR14=R14; IR15=R15; IR16=R16; IR17=R17; IR18=R18; IR19=R19
C     ------------------------------------------------------------
C           Ausdruck der KK., FMO etc., N, S.B.J., lMO etc.
C     ------------------------------------------------------------
     PRINT 270,IR14,IR15,IR16,IR17,IR18,IR19,
    1          F11,F22,F33,F34N,F44,F55,FMOMO,FSTRI,SBJ,BDN
 100 CONTINUE
  90 PRINT 180
     DO 700 L=1,50
     INI = ION(L)
     IF (INI.EQ.(ISB.OR.ISN.OR.ITE.OR.IJ.OR.IRE.OR.IE)) GOTO 650
     PRINT 630,ITE0(L),ITE1(L),ITE2(L),ITE3(L),ITE4(L),ITE5(L),
    1          ITE6(L)
     GOTO 700
 650 IF (UE1(L).EQ.0) GOTO 701
     PRINT 190,UE1(L),UE2(L),UE3(L),UE4(L),UE5(L),UE6(L),
    1          DLMO(L),DLMOXY(L),DL030(L),DL030X(L),
    2          DL030Y(L),DL050(L),DL050XY(L)
 700 CONTINUE
 701 STOP
C     ------------------------------------------------------------
C                      Format - Anweisungen
C     ------------------------------------------------------------
 170 FORMAT(1HO,4X,6A4)
 180 FORMAT(1H1,61X,' L    ',' L    ',' L    ',' L    ',
    1           ' L    ',' L    ',' L    ',/,33X,'    1',
    2           '   2','   3','   4','   5','   6',4X,' MO  ',
    3           '    MOXY',' 0.0',' 0.0X',' 0.0Y',
    4           ' 0...0',' 0...0XY',/)
 190 FORMAT(1HO,4X,6A4,3X,6(F4.0),4X,7(F6.3))
 240 FORMAT(1HO,3X,'   1','   2','   3','   4','   5','   6',
    1           49X,'MOMO',' STRICH')
 250 FORMAT(1HO,7A4,5(F3.0,X),4X,A3)
 260 FORMAT(1H1,61X,' F11',' F22',' F33',' F34',' F44',
    1      ' F55',' FMO',' F..',' F..',' SBJ.',' N  ')
 270 FORMAT(1HO,4X,6A4,2X,6I4,11(F5.2,X))
 280 FORMAT(1HO,4X,6A4,3X,5I4,4X,15X,' ELEMENT FEHLT ')
 630 FORMAT(1HO,4X,6A4,3X,'C SIEHE OBEN')
C
      END
```

Anm.: Ein (';') im obigen FORTRAN-Programm bedeutet aus Platzgründen den Beginn einer neuen Zeile.

7.3 LITERATURVERZEICHNIS

<1>.. H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack, W.-R.Cyris, Z.Anorg.Allg.Chem. **466**, 131 (1980)

<2>.. S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **453**, 163 (1979)

<3>.. M.Herrmann, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **469**, 51 (1981); **476**, 115 (1981)

<4>.. S.Kemmler-Sack, I.Jooss, Z.Anorg.Allg.Chem. **439**, 232 (1978)

<5>.. S.Kemmler-Sack, U.Treiber, Z.Anorg.Allg.Chem. **451**, 129 (1979); **484**, 173 (1982)

<6>.. M.Herrmann, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **470**, 113 (1980)

<7>.. M.Longo, L.Katz, R.Ward, Inorg.Chem. **4**, 235 (1964)

<8>.. L.Katz, R.Ward, Inorg.Chem. **3**, 205 (1964)

<9>.. S.Kemmler-Sack, I.Jooss, W.-R.Cyris, A.Fadini, Z.Anorg.Allg.Chem. **453**, 153 (1979)

<10>.. International Tables for X-Ray-Crystallography. Edited by N.Henry and K.Lonsdale; published for the International Union of Crystallography by Kynoch Press; Birmingham, England (1969)

<11>.. G.A.Rauser, Dissertation 1978

<12>.. H.Siebert, G.Wieghardt, Spectrochim.Acta **27A**, 1677 (1971)

<13>.. H.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chem. **303**, 162 (1960)

<14>.. A.Ferrari, A.Braibanti, A.Tiripicchio, Acta Crystallogr. **19**, 629 (1965); Gazz.Chim.Ital. **92**, 17 (1965)

<15>.. H.Siebert, H.Wedemeyer, Angew.Chem. **77**, 507 (1965)

<16>.. B.Brehler, H.Jacobi, H.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chem. **362**, 301 (1968)

<17>.. J.R.Partington, R.K.Bahl, J.Chem.Soc. **1934**, 1086ff

<18>.. R.Curti, M.Coggiola, Gazz.Chim.Ital.**71**, 487 (1941)

<19>.. R.Ripan, A.Duca, Chem.Abstr. **45** (3), 7906 (1951)

<20>.. A.E.Hill, J.Amer.Chem.Soc. **50**, 2678 (1928)

<21>.. J.R.Kyrki, Suomen Kemistilehti **B28**,192 (1965)

<22>.. L.Helmholz, J.Amer.Chem.Soc. **59**, 2036 (1937)

<23>.. D.Aboav, W.Petter, Helv.Phys.Acta **28**, 299 (1955)

<24>.. A.Ferrari, R.Curti, L.Cavalca, Gazz.Chim.Ital. **74**, 43 (1944)

<25>.. E.R.Peterson, Chem.Abstr. **63**, 5051 (1965)

<26>.. H.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chem. **304**, 266 (1960)

<27>.. A.Hessaby, P.Souchay, Bull.Soc.Chim.France Memor. **20**, 606 (1953)

<28>.. H.Willard, Inorg.Syntheses **1**, 169 (1939)

<29>.. F.Gioletti, Gazz.Chim.Ital. **32**, 340 (1902)

<30>.. H.Willard, J.J.Thompson, J.Amer.Chem.Soc. **56**, 1828 (1934)

<31>.. R.Näsänen, R.Uggla, Suomen Kemistilethi **B31**, 2256 (1958)

<32>.. R.Scholder, K.L.Huppert, Z.Anorg.Allg.Chem. **334**, 209 (1964)

<33>.. W.P.Griffith, J.Chem.Soc. **1969A**, 211

<34>.. P.Souchay, A.Hessaby, Bull.Soc.Chim.France Memor. **20**, 599 (1953)

<35>.. C.Rammelsberg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **1**, 73, 131 (1868); **2**, 147 (1869)

<36>.. H.Siebert, G.Wieghardt, Z.Naturforsch. **27b**, 1299 (1972)

<37>.. S.Singh, A.Singh, J.Indian Chem.Soc **27**, 150 (1950)

<38>.. R.Näsänen, Suomen Kemistilethi **B28**, 111 (1955)
<39>.. E.Zintl, W.Morawietz, Z.Anorg.Allg.Chem. **236**, 372 (1938); **245**, 20 (1940)
<40>.. J.Hauck, Z.Naturforsch. **25b**, 468, 647 (1970)
<41>.. J.M.Campell, C.J.Nyman, Inorg.Chem. **1**, 842 (1962)
<42>.. J.Hadinec, A.Linek, V.Synecek, Naturwiss. **47**, 377 (1960)
<43>.. L.Jensovsky, M.Ralek, Z.Anorg.Allg.Chem. **314**, 76 (1962)
<44>.. A.Linek, Czechoslov.J.Phys. **B13**, 398 (1963)
<45>.. M.W.Lister, Y.Yoshino, Can.J.Chem. **38**, 1291 (1960); **39**, 2330 (1961)
<46>.. J.Hadinec, A.Linek, Czechoslov.J.Phys. **B12**, 489 (1962)
<47>.. L.Malaprade, Bull.Soc.Chim.France **3**, 360 (1936); **6**, 223 (1939)
<48>.. L.Malaprade, Compt.Rend. **204**, 979 (1937); **210**, 504 (1940)
<49>.. Y.Yoshino, H.Konoshita, Chem.Abstr. **64**, 10738 (1966)
<50>.. J.Hauck, Z.Naturforsch. **24b**, 1064, 1347 (1969)
<51>.. O.Procke, A.Slouf, Coll.Trav.Chim.Tcheques **11**, 273 (1939)
<52>.. P.Ray, B.Sarma, J.Indian Chem.Soc. **25**, 205 (1948); Inorg.Syntheses **5**, 201 (1957)
<53>.. N.-G.Vannenberg, I.Blockhammer, Acta Chem.Scand. **19**, 875 (1965) **20**, 2886 (1966)
<54>.. M.W.Lister, P.McLeod, Can.J.Chem. **43**, 1720 (1965)
<55>.. I.Reimer, M.W.Lister, Can.J.Chem. **39**, 2431 (1961)
<56>.. R.Frydryck, Chem.Ber. **100**, 3588 (1967)
<57>.. L.Pacesova, Z.Hauptman, Z.Anorg.Allg.Chem. **325**, 325 (1963)
<58>.. J.H.Stern, J.J.Jaznosz, J.Chem.Eng.Data **9**, 534 (1964)
<59>.. G.Kortüm, Elektrochemie, Vlg.Chemie GmbH (Weinheim/B.) 1972
<60>.. D.Walton, Quart.Rev.Chem.Soc. **8**, 123 (1954)
<61>.. L.E.Topol, R.A.Osteryoung, J.H.Chistie, J.Phys.Chem. **70**,2857 (1966)
<62>.. P.Jacobs, F.Tompkins, Chemistry of the solid state, London: Edited by W.E.Garner, Butterworths Sc.Pub. 1955
<63>.. M.Dratovsky, Z.Anorg.Allg.Chem. **334**, 169 (1964)
<64>.. G.S.Sanyal, K.Nag, J.Inorg.Nucl.Chem. **39**, 1127 (1977)
<65>.. K.Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer(Berlin) 1967
<66>.. E.R.Wölfel, Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, F.Vieweg (Braunschweig) 1975
<67>.. A.M.Glazer, Acta Crystallogr. **B28**, 3384 (1972); **A31**, 756 (1975)
<68>.. K.Yvon, W.Jeitschko, E.Parthe, J.Appl.Crystallogr. **10**, 73 (1977); Lazy Pulverix, Program to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction powder pattern, Genf 1977
<69>.. M.Dratovsky, L.Pacesova, Russ.Chem.Rev. **37**, 243 (1968)
<70>.. M.Born, K.Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford 1954
<71>.. A.Lentz, Z.Anorg.Allg.Chem. **392**, 218 (1972); **402**, 153 (1973)
<72>.. G.Blasse, A.F.Corsmit, J.Solid State Chem. **6**, 513 (1973); **10**, 39 (1974)
<73>.. D.M.Adams, D.C.Newton, J.Chem.Soc. **1970**, 2822; Coord.Chem.Rev. **10**, 183 (1973); Tables for Factor Group and Point Group Analysis, Bekman RIIc Ltd. Croydon (England) 1970

<74>.. A.Fadini, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Schittenhelm, H.-J.Rother, U.Treiber, Z.Anorg.Allg.Chem. **439**, 35 (1978)
<75>.. K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience (New York) 1970
<76>.. G.Turrel, Infrared and Raman Spectra of crystalls, Academic Press (London) 1972
<77>.. A.F.Corsmit, G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. **34**, 3401 (1972)
<78>.. U.Treiber, Dissertation, Tübingen 1981
<79>.. R.J.Ziegler, W.M.Risen, Inorg.Chem. **11**, 2796 (1972)
<80>.. A.Fadini, Molekülkraftkonstanten; zur Theorie und Berechnung der Konstanten der pot. Energie der Moleküle, Steinkopf-Verlag (Darmstadt) 1976
<81>.. A.Fadini, S.Kemmler-Sack, Spectrochim.Acta **34A**, 853 (1978)
<82>.. A.Fadini, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, H.-J.Schittenhelm, H.Roller, U.Treiber, Spectrochim.Acta **36A**, 193 (1980)
<83>.. A.Fadini, S.Kemmler-Sack, J.Mol.Structure **62**, 287 (1980)
<84>.. A.Fadini, Z.Naturforsch. **21A**, 426 (1966)
<85>.. H.Siebert, Habilitationsschrift, Clausthal 1952; Z.Anorg.Allg.Chem. **273**, 170 (1953); **274**, 24 (1953); **275**, 210 (1954)
<86>.. R.M.Badger, J.Chem.Phys. **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935)
<87>.. L.Jensovsky, Z.Chem. **2**, 334 (1962)
<88>.. P.Gans, Vibrating Molecules; an Introduction to the Interpretation of infrared an Raman spectra, Chapman/Hall (London) 1971
<89>.. L.Birkenbach, F.Buschendorf, Z.Phys.Chem. **B16**, 102 (1932)
<90>.. J.Th.W.DeHair, A.F.Cormit, G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. **36**,313 (1974)
<91>.. A.W.Sleight, J.Longo, R.Ward, Inorg.Chem. **1**, 245 (1962); **3**, 292 (1964)
<92>.. S.J.Cyvin et al, Acta Chem.Scand. **17**, 1804 (1963)
<93>.. M.Kimura, K.Kimura, J.Mol.Spectr. **11**, 368 (1963)
<94>.. R.Näsänen, R.Uggla, A.Salo, Suomen Kemistilethi **B31**, 176 (1958)
<95>.. F.Genin, L.Malaprade, S.Scherrer, C.R.Hebr.Seances Acad.Sci. **265**, 425, (1963)
<96>.. L.Malatesta, Gazz.Chim.Ital. **71**, 467 (1941)
<97>.. M.W.Lister, Can.J.Chem. **39**, 2330 (1961)
<98>.. J.Preudhomme, P.Tarte, Spectrochim.Acta **27A**, 845, 961, 1817 (1971); **28A**, 69 (1972)
<99>.. R.D.Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976)
<100>.. J.B.Goodenough, J.M.Longo, Landolt-Börnstein - Springer Vlg. (Berlin), Neue Serie, Gruppe III (1978)
<101>.. H.Roller, Dissertation, Tübingen 1978
<102>.. J.Hauck, A.Fadini, Z.Naturforsch. **25b**, 422 (1970)
<103>.. U.Wittmann, private Mitteilung (1979)
<104>.. E.J.Baran, Monatshft.Chem. **108**, 891 (1977)
<105>.. H.Becker, Angew.Chem. **1**, 8 (1972)
<106>.. H.Killinger, private Mitteilung (1979)
<107>.. A.J.H.Macke, G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. **38**, 1407 (1976)

<108>.. M.Liegeois-Duyckaerts, P.Tarte, Spectrochim.Acta **30A**, 1771 (1974); **31A**, 1585 (1975)
<109>.. A.F.Corsmit, H.E.Hoefdraad, G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. **34**, 3401 (1972)
<110>.. G.Blasse, G.P.M.van den Heuvel, Z.Naturforsch. **30b**, 280 (1975)
<111>.. Y.D.Feikema, Acta Crystallogr. **14**, 315 (1961); **20**, 765 (1966)
<112>.. A.S.Sonin, B.A.Strukow, Einführung in die Ferroelektrizität, Vieweg Vlg. (Braunschweig) 1974
<113>.. G.A.Smolenskij, A.Agranovskaja, Dokl.Akad.Nauk.SSSR **97**, 237 (1954) **20**, 163 (1971)
<114>.. K.Sakata, Ferroelectrics, Vol.**7**, 347 (1974)
<115>.. M.Wolter, A.J.Burggraaf, Mat.Res.Bull. **10**, 417 (1975)
<116>.. Y.N.Venevtsev, Mat.Res.Bull. **6**, 1085 (1971)
<117>.. C.P.Khattak, Mat.Res.Bull.**10**, 1343 (1975)
<118>.. H.Starke, Wiedemn.Ann. **60**, 629 (1897)
<119>.. R.Mecke, H.Schill, Z.Elek.Ber.Buns.Ges.Phys.Chem. **57**, 270 (1953)
<120>.. A.G.Bruggemann, Phys.Z. **37**, 906 (1936)
<121>.. F.Oehme, Z.Naturforsch.**10b**, 725 (1955); **14b**, 779 (1959)
<122>.. C.A.R.Pearce, Brit.J.Appl.Phys. **6**, 358 (1955)
<123>.. G.Wagner, H.Binder, Z.Anorg.Allg.Chem. **298**, 18 (1959)
<124>.. H.D.Megaw, Proc.Phys.Soc. **58**, 133 (1946)
<125>.. K.Ulbricht, H.Kriegsmann, Z.Anorg.Allg.Chem. **358**, 193 (1968)
<126>.. J.Baran, Monatshft.f.Chem. **107**, 1327 (1976)
<127>.. H.-J.Rother, Dissertation 1978
<128>.. H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack, A.Fadini, Z.Anorg.Allg.Chem. **437**, 197 (1977)
<129>.. B.Betz, H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **484**, 177 (1982)
<130>.. W.-R.Cyris, S.Kemmler-Sack, unveröffentlichte Ergebnisse
<131>.. R.Näsänen, R.Uggla, Suomen Kemistilethi B**31**, 162 (1958)
<132>.. G.B.Seifer, Zhur.Neorg.Khim. **3**, 2309 (1958)
<133>.. R.Fabre, T.G.Tomesco, Bull.Soc.Chim.Rom. **18**, 59 (1936)
<134>.. E.Dürrschmidt, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **470**, 109 (1980)
<135>.. H.-U.Schaller, S,Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **473**, 178 (1981)
<136>.. I.R.Beattie, T.R.Gilson, J.Chem.Soc. **1968**, 2765
<137>.. R.K.Bahl, S.Singh, N.Bali, J.Indian Chem.Soc. **23**, 177 (1946)
<138>.. L.M.Kovba, L.N.Ljoekove, Russ.J.Inorg.Chem. **18**, 437 (1973)
<139>.. L.H.Brixner, Mat.Res.Bull. **9**, 1041 (1974)
<140>.. S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **454**, 63 (1979)
<141>.. M.Dratovsky, Coll.Czech.Chem.Comn. **31**, 4375 (1966)
<142>.. H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **445**, 152 (1978)
<143>.. H.-J.Rother, A.Fadini, S.Kemmler-Sack, Z.Anorg.Allg.Chem. **463**, 137 (1980)
<144>.. R.C.Sahney, S.Aggarval, J.Ind.Chem.Soc. **22**, 177 (1945)
<145>.. L.Erdey, Theorie und Praxis der grav.Analyse, Bd.III Akademiae Kaido Budapest, 1964

<146>.. C.Rocchiccioli, Compt.Rend. **250**, 1232 (1960)
<147>.. W.E.Dasent, T.C.Waddington, J.Chem,Soc. **1960** 2429
<148>.. E.A.Hazlewood, Z.Krist. **A98**, 439 (1938)
<149>.. J.Beitema, Z.Krist. **A97**, 300 (1937)
<150>.. H.Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Vlg. 1966
<151>.. F.H.Moore, Acta Crystallogr. **16**, 1169 (1963)
<152>.. W.Schuhknecht, H.Schinkel, Z.Analyt.Chem. **160**, 23 (1958)
<153>.. K.E.Stumpf, Angew.Chem. **66**, 756 (1954)
<154>.. L.Erdey, K.Kalman, A.Almasy, Acta Chim.Hung. **6**, 173 (1955)
<155>.. H.Backer, K.Klaasseus, Z.Analyt.Chem. **81**, 104 (1930)
<156>.. W.W.Wendtland, Analyt.Chem. **30**, 58 (1958); **31**, 408 (1958)
<157>.. A.Glasner, E.Levy. M.Steinberg, J.Inorg.Nucl.Chem. **25**, 1415 (1963)
<158>.. R.G.Charles, J.Inorg.Nucl.Chem. **27**, 1489 (1965)
<159>.. F.Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie (Weinheim, 1979)
<160>.. W.Geilmann, A.Voigt, Z.Anorg.Allg.Chem. **193**, 311 (1930)
<161>.. G.Jander, K.F.Jahr, H.Knoll, Maßanalyse, Bd.221/a Sammlung Göschen (Berlin, 1969)
<162>.. F.Cramer, Einschlußverbindungen, Springer-Vlg. (Berlin, 1954)
<163>.. H.-J.Schittenhelm, Dissertation 1976
<164>.. S.Geller, Acta Cryst. **10**, 243 (1957)
<165>.. G.Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer-Vlg. (Berlin, 1969)

D a n k
=======

Frau R.Hüpper danke ich sowohl für die Anfertigung der Röntgenspektren, wie auch für die wertvolle Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.E.Lindner und Herrn G.Farag für die Messung der FIR- und Ramanspektren, sowie Herrn Prof. E.Bayer für die Erlaubnis zur Messung von Atom-Emissions-Spektren in Institut für Organische Chemie, und Herrn Dr.W.Jäger, bzw. Herrn Dr.W.Wischert für die Hilfestellung bei den Messungen.

Für die Unterstützung bei der potentiometrischen Jodbestimmung möchte ich Herrn Dr.G.Gelinek und Frau M.Kölmel ebenfalls danken.

Den Herren Dr.H.-J.Schittenhelm, Dr.H.Roller, Dr.U.Treiber, Dr.W.Wischert und Herrn Ch.Scholz danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und die Weitergabe ihrer Erfahrung auf dem Gebiet der Festkörperforschung in vielen Diskussionen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Mikro-Computers MFC 512 der Firma Salota GmbH, Nürnberg erfaßt und durch das Text-Verarbeitungssystem Word-Star der Firma MikroPro International Corparation, San Rafael, California (1979) aufbereitet.
Für die Genehmigung zur Benutzung obiger Anlage möchte ich den Herren der Firma ELDAT GmbH meinen besonderen Dank aussprechen.

Ausgedruckt werden konnte diese Arbeit auf einem Typenrad-Drucker Qume SprintMicro 5/45, der mir dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr.J.Strähle zur Verfügung gestellt wurde. Außerdem danke ich allen Kollegen für ihre Unterstützung.

L e b e n s l a u f

Wolf-Reinhard C y r i s,

13. 6.1948	geboren in Braunschweig, als Sohn des Bauingenieurs Viktor Cyris und seiner Frau Adelheid, geb. Sollorz.
19. 4.1954	Einschulung in die Volksschule Goslarerstraße
29. 8.1955	Besuch der Volksschule in Wolfach (Baden)
10. 4.1959	Aufnahme in das Gymnasium in Hausach (Baden)
7. 4.1964	Eintritt in das Kepler-Gymnasium Tübingen
9. 6.1967	Reifezeugnis
16.10.1967	Beginn des Studiums der Chemie (Lehramt an Gymnasien) an der Universität Tübingen
15.10.1968	Beginn des Physik-Studiums
10. 7.1970	Vordiplomprüfung in Physik
26.11.1976	Diplomprüfung; Thema der Diplomarbeit: Struktur und dielektrische Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten des Systems $Ba_2Ca_{1-x}^{Sm}O_{6,67\cdot x}\square_{0,33\cdot x}^{U^{6+}}O_6$
Dez. 1975 - Mai 1980	Assistententätigkeit in verschiedenen anorg. Praktika; (Berechtigung zum Arbeiten in radioaktiven B- und C-Labors erworben)
Juli 1977 - Juli 1980	Experimenteller Teil der Dissertation unter der Anleitung von Frau Prof.Dr.S.Kemmler-Sack (Inst.f.Anorg.Chemie I)
1980 - 1982	freiberufliche Tätigkeit, u.a. als Mitarbeiter der Firma ELDAT GmbH, Reutlingen, sowie wiss. Arbeiten bei dem ADW-Wirtschaftsberatungs- u. Vermittlungsdienst GmbH, Tübingen
ab Mai 1983	Anfertigung des schriftlichen Teiles der Dissertation mit dem Thema: Darstellung, Struktur und Eigenschaften von jod(7^+)-haltigen Sauerstoffperowskiten

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren
und Dozenten:

N.Bartling, M.Baumann, E.Bayer, G.Betsch, G.Breitling, H.Dachs,
K.-H.Gaukler, J.Gelinek, F.Gönnenwein, S.Kemmler-Sack, D.Krug,
H.Krüger, F.Lenz, G.Kortüm, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz,
G.Möllenstedt, R.Mühleisen, Eu.Müller, H.Oberhammer, D.Oelkrug,
G.Pausewang, W.Rüdorff, H.Salzmann, E.Schmid, F.F.Seelig,
H.Seiler, R.Speidel, J.Strähle, H.Stumpf, E.Stumpp, K.Wildermuth,
H.W.Wittern, M.Wolff, W.Zeil

Druck und Verarbeitung
Druckerei Reinhardt
7410 Reutlingen 17
Telefon (07121) 17091